Experimentelle Untersuchungen zur Energie des elektronischen Leitungsniveaus und der elektronischen Beweglichkeit in einigen unpolaren Flüssigkeiten

INAUGURALDISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der
Freien Universität Berlin
Fachbereich Physik

vorgelegt von
Wolfgang K. Tauchert
aus Ingolstadt

November 1975

1976

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547617_0037

Experimentelle Untersuchungen zur Energie des elektronischen Leitungsniveaus und der elektronischen Beweglichkeit in einigen unpolaren Flüssigkeiten

---

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Freien Universität Berlin
Fachbereich Physik

vorgelegt von
Wolfgang K. Tauchert
aus Ingolstadt

November 1975

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Referent: Priv.-Doz.Dr.Werner F.Schmidt

2. Referent: Prof.Dr.Wolfram v.Oertzen

Tag der mündlichen Prüfung: 28. 1. 1976

ABSTRACT

Measurements of the electron conduction state energy V_o are reported for the following pure liquids: Neon, argon, krypton, xenon, nitrogen, hydrogen, methane, and ethane.

For liquid mixtures of neopentane/n-hexane, tetramethylsilane/n-hexane, and methane/ethane V_o was determined as a function of the composition. The temperature dependence of V_o was investigated for methane and ethane.

As a test of current hypothesis on V_o and electron transport properties, the electron mobility was measured in mixtures of methane and ethane at T = 111°K as a function of composition.

ZUSAMMENFASSUNG

In folgenden reinen Flüssigkeiten wurden Messungen der Energie des elektronischen Leitungsniveaus V_o durchgeführt: Neon, Argon, Krypton, Xenon, Stickstoff, Wasserstoff, Methan und Äthan.

Für flüssige Mischungen von Neopentan/n-Hexan, Tetramethylsilan/n-Hexan und Methan/Äthan wurde V_o als Funktion der Zusammensetzung bestimmt. Für Methan und Äthan wurde die Temperaturabhängigkeit von V_o untersucht. Zur Überprüfung von Hypothesen, die einen Zusammenhang zwischen V_o und den elektronischen Transporteigenschaften herstellen, wurde die Elektronenbeweglichkeit in Methan-Äthan-Mischungen bei T = 111°K als Funktion der Zusammensetzung der Mischung gemessen.

Inhaltsverzeichnis

Seit

Einleitung 7

A. Bisherige Untersuchungen und theoretische Modelle zum Elektronentransport in unpolaren Flüssigkeiten 9

1. Bisherige experimentelle Untersuchungen in dielektrischen Flüssigkeiten 9
1.1 Methoden zur Erzeugung von Exzeßelektronen in dielektrischen Flüssigkeiten 9
1.2 Meßbare Größen 10
1.3 Ergebnisse bisheriger experimenteller Untersuchungen 12
1.3.1 Beweglichkeiten von Exzeßelektronen in flüssigen Edelgasen 12
1.3.2 Beweglichkeiten von Exzeßelektronen in flüssigen Kohlenwasserstoffen 13
1.3.3 V_o in flüssigen Edelgasen 14
1.3.4 V_o in flüssigen Kohlenwasserstoffen 15

2. Theoretische Modelle 19
2.1 Vorbemerkungen 19
2.2 Quasifreie Elektronen 19
2.2.1 Modell zur Erklärung der Elektronenbeweglichkeit im quasifreien Zustand 19
2.2.2 Methode zur Berechnung der Energie V_o des leitenden Zustandes freier Elektronen in Flüssigkeiten 23
2.3 Lokalisierte Elektronen 27
2.3.1 Lokalisierte Elektronen in flüssigen Edelgasen 29
2.3.2 Lokalisierte Elektronen in Kohlenwasserstoffen 29
2.3.2.1 Gleichgewichtsmodelle 29
2.3.2.2 Tunnelprozesse 32
2.3.2.3 Theorie des "effektiven" Mediums ("Percolation Theory") 33
2.3.3 Der Zusammenhang zwischen μ_{el} und V_o 34

		Seite
B	Eigene Untersuchungen	36
	3. Aufgabenstellung	36
	4. Experimentelles	37
	4.1 Apparatur zur Durchführung der V_o-Messungen	37
	4.1.1 Die Photozelle	37
	4.1.2 Der Kryostat	38
	4.1.3 Der Vakuum-Pumpstand	38
	4.1.4 Geräte zur Erzeugung und Messung von Photoelektronen	39
	4.1.4.1 Optische Komponenten	39
	4.1.4.2 Elektrische Komponenten	40
	4.2 Präparation	40
	4.2.1 Reinigung der Gase	40
	4.2.2 Reinigung der Flüssigkeiten	42
	4.2.3 Herstellung von Mischungen	42
	4.2.4 Herstellung der Photokathoden	43
	4.2.5 Darstellung des TMPD und Präparation der Lösungen	44
	5. Meßmethoden	46
	5.1 Beweglichkeitsmessungen	46
	5.1.1 Grundlagen	46
	5.1.2 Beschreibung des Versuchsablaufs	47
	5.1.3 Auswertung der Meßwerte	48
	5.2 Messung von V_o durch Photoionisation	48
	5.2.1 Grundlagen der Methode	48
	5.2.2 Die Meßwerte und ihre Berichtigung	50
	5.2.3 Beschreibung des Versuchsablaufs	51
	5.2.4 Auswertung der Meßwerte	52
	5.3 Photoelektrische Messungen	52
	5.3.1 Bestimmung des V_o mittels Photoeffekt	52
	5.3.1.1 Grundlagen der Methode	52
	5.3.1.2 Die Meßwerte und ihre Berichtigung	55
	5.3.1.3 Beschreibung des Versuchsablaufs	57
	5.3.1.4 Auswertung der Meßwerte	59
	5.3.1.4.1 Beschreibung des Rechenprogramms zur Auswertung der Meßkurven	60
	5.3.1.4.2 Fehlergrenzen	61
	5.3.1.5 Vergleich der durch Photoionisation gemessenen V_o-Werte mit denen durch Photoeffekt erhaltenen	62

5.3.2 Messungen zur Bestimmung der Reichweite von photoelektrisch injizierten Elektronen in unpolaren Flüssigkeiten 63
5.3.2.1 Grundlagen 63
5.3.2.2 Meßwerte und Berichtigung 65
5.3.2.3 Beschreibung des Versuchsablaufs 65
5.3.2.4 Auswertung der Meßwerte 65

6. Meßergebnisse und Diskussion 67
6.1 Beweglichkeitsmessungen in Methan-Äthan-Gemischen 67
6.1.1 Niedrige Äthan-Konzentrationen 68
6.1.2 Hohe Äthan-Konzentrationen 69
6.2 Messungen von V_0 in Gemischen 70
6.2.1 Neopentan-n-Hexan 71
6.2.2 Tetramethylsilan-n-Hexan 71
6.2.3 Methan-Äthan 71
6.3 Messungen von V_0 in reinen Flüssigkeiten 72
6.3.1 V_0 in reinen Kohlenwasserstoffen 72
6.3.2 V_0 in Edelgasen, Stickstoff und Wasserstoff 74
6.4 Theorien zu V_0 - Vergleich mit eigenen Meßwerten 76
6.4.1 Theoretische Beschreibung der V_0-Werte von Mischungen 76
6.4.2 Theoretische Auswertung der V_0-Werte in reinen Flüssigkeiten 78
6.4.2.1 Kohlenwasserstoffe 78
6.4.2.2 Edelgase, Stickstoff und Wasserstoff 78
6.5 Die Relation zwischen μ_{el} und V_0 81
6.5.1 Kohlenwasserstoff-Gemische 81
6.5.2 Reine Kohlenwasserstoffe 84
6.5.3 Edelgase, Wasserstoff, Stickstoff 85
6.6 Bestimmung der Reichweite von Elektronen in unpolaren Flüssigkeiten 87
6.6.1 Kohlenwasserstoffe 87
6.6.2 Edelgase und Stickstoff 88

7. Zusammenfassung 90

Literatur 92

Bildanhang 96

EINLEITUNG

Die elektronischen Zustände von kristallinen Festkörpern sind seit vielen Jahrzehnten Gegenstand intensiver Untersuchungen, und die Ergebnisse dieser Forschung haben zu den erfolgreichen Anwendungen der Halbleiter in der Technik geführt. In neuerer Zeit beschäftigt man sich immer mehr mit den elektronischen Eigenschaften von ungeordneten Systemen wie amorphen Festkörpern und Flüssigkeiten. Insbesondere Untersuchungen zum Ladungstransport in unpolaren Flüssigkeiten sind von grundlegendem und praktischem Interesse. Unpolare Flüssigkeiten werden in der Hochspannungstechnik als Isolierstoffe eingesetzt [M4]. Daneben gewinnen Flüssigkeitsionisationskammern in der Hochenergiephysik immer mehr an Bedeutung [M5].

Untersuchungen zur elektrischen Leitung unpolarer Flüssigkeiten wurden aber schon mit Beginn dieses Jahrhunderts durchgeführt. Adamczewski's Buch [A2] gibt einen guten Überblick über die Methoden und Ergebnisse.

Unpolare Flüssigkeiten sind Isolatoren. Die Untersuchung des Ladungstransportes kann z.B. dadurch erfolgen, daß durch energiereiche Strahlung Überschußladungsträger erzeugt werden.

Von besonderem Interesse ist die Messung der Beweglichkeit der Ladungsträger. Die Ergebnisse für negative Ladungsträger in n-Hexan von Zimmertemperatur z.B. variierten jedoch über eine Größenordnung von 10^{-3} bis 10^{-4} $cm^2V^{-1}s^{-1}$, und es war vermutet worden, daß hier die Beweglichkeit von Ladungsträgern gemessen wurde, die durch Einfang von Elektronen durch Verunreinigungen entstanden waren.

Neuere Messungen ergaben für hochgereinigte Flüssigkeiten die Beweglichkeiten von Überschußelektronen; in den letzten fünf Jahren sind von verschiedenen Arbeitsgruppen (Freeman, Alberta, Canada; Allen und Holroyd, Brookhaven National Laboratory, Upton, N.Y.;

W.F.Schmidt et al., Hahn-Meitner-Institut Berlin; Yakovlev, Institut für chemische Physik, Moskau; Kevan, Wayne State University, Detroit, Mich.; Spear et al., Dundee, Schottland; Davis et al., University of Minnesota; Hummel, Interuniversitair Reactor Instituut, Delft, Niederlande; Schiller, Zentrales Forschungsinstitut für Physik, Budapest, Ungarn) erhebliche Fortschritte in der Beschreibung des Elektronentransportes in unpolaren Flüssigkeiten gemacht worden.

Die weitere Entwicklung dieses Gebietes wird noch viele grundlegende Erkenntnisse bringen und möglicherweise zu einer stärkeren Anwendung hochgereinigter unpolarer Flüssigkeiten in der angewandten Physik und Elektrotechnik führen.

A Bisherige Untersuchungen und theoretische Modelle zum Elektronentransport in unpolaren Flüssigkeiten

1. BISHERIGE EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN UND ERGEBNISSE

1.1 Methoden zur Erzeugung von Exzeßelektronen in dielektrischen Flüssigkeiten

Die große Bandlücke der zu untersuchenden Flüssigkeiten (10 - 15 eV) schränkt die Möglichkeiten der Elektronenerzeugung in diesen Medien ein. Durch folgende Verfahren können Exzeßelektronen in flüssigen Kohlenwasserstoffen und Edelgasen erzeugt werden:

1.) Durch Ionisation der Flüssigkeit

Die Flüssigkeit wird hochenergetischer Strahlung ausgesetzt. Dadurch werden Elektronen aus dem Valenzband der Substanz ins Leitungsband gehoben; im Valenzband werden positive Ladungsträger erzeugt.

$$M \xrightarrow{\gamma} M^+ + e^- \qquad (1.1)$$

2.) Durch Ionisation eines in der Flüssigkeit gelösten Moleküls von kleinerer Ionisationsenergie.

In diesem Falle befinden sich die obersten Energie-Niveaus des gelösten Moleküls S in der Bandlücke der Flüssigkeit. Daher können aber durch niederenergetische UV-Strahlen Exzeßelektronen in das Leitungsband der Flüssigkeit gebracht werden:

$$S \xrightarrow{h\nu} S^+ + e^- \qquad (1.2)$$

3.) Durch Feldemission

Elektronenemission aus Spitzen oder scharfen Kanten ist die einfachste Möglichkeit, Elektronen in Flüssigkeiten zu erzeugen. Unter dem Einfluß eines hohen Feldes ($10^7 \frac{V}{cm}$) wird das Oberflächenpotential des Metalls stark deformiert. Dadurch können Elektronen aus dem Leitungs-

band des Metalls in das Leitungsband der Flüssigkeit tunneln. Injektion von Elektronen kann auch durch Halbleiter-Dioden erfolgen [S 6].

4.) Durch Photoeffekt

Eine in die Flüssigkeit getauchte Metallkathode wird mit Licht bestrahlt. Wenn die Energie des eingestrahlten Lichtes größer ist als die Austrittsarbeit der Metallelektronen gegenüber der Flüssigkeit, so werden diese in die Flüssigkeit injiziert. Dieser Vorgang erfolgt adiabatisch.

1.2 Meßbare Größen

Folgende Eigenschaften der Flüssigkeit können mit Hilfe der Exzeßelektronen untersucht werden:

1. Die Beweglichkeit μ

Eine der grundlegenden Untersuchungen bei der Bestimmung von physikalischen Eigenschaften von Ladungsträgern in einem Medium besteht in der Messung der Driftgeschwindigkeit v_D in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke. Auf Grund der Wechselwirkung der Ladungsträger mit den Atomen und Molekülen der Flüssigkeit erhält man bei einer bestimmten Feldstärke eine konstante Driftgeschwindigkeit. Sie nimmt im allgemeinen proportional mit der Feldstärke F zu.

$$v_D = \mu \cdot F \tag{1.3}$$

Der Faktor μ heißt Beweglichkeit und hat die Dimension $cm^2 V^{-1} s^{-1}$, wenn v in $cm\ s^{-1}$ und F in $V\ cm^{-1}$ gemessen wurden. Eine Zusammenstellung der verschiedenen Methoden zur Beweglichkeitsmessung findet sich in [S 7].

2. Die Energie des elektronischen Leitungsniveaus (Leitungsbandes) V_o

Neben der Elektronenbeweglichkeit ist auch das Energieniveau, auf dem die Exzeßelektronen sich in der Flüssigkeit bewegen, eine für die Transporteigenschaften des Mediums wichtige Größe. Sie kann direkt bestimmt werden mit Hilfe des Photoeffekts. Die Austrittsarbeit einer Metallkathode, die in die Flüssigkeit getaucht ist, verändert sich gegenüber der Austrittsarbeit im Vakuum Φ_{vac} um den Betrag V_o, d.h. die Energie, die die Elektronen in der Flüssigkeit einnehmen.

$$\Phi_{liq} = \Phi_{vac} \overset{+}{-} V_o \tag{1.4}$$

$\Phi_{liq} - \Phi_{vac} = V_o > 0$ heißt, daß Energie erforderlich ist, um ein Elektron vom Vakuum in das Leitungsband der Flüssigkeit zu bringen. $\Phi_{liq} - \Phi_{vac} = V_o < 0$ heißt, daß das Energieniveau des leitenden Zustandes um den Betrag V_o gegenüber Vakuum vermindert ist. Man bezeichnet V_o auch als Elektronenaffinität der Flüssigkeit.

Eine andere Möglichkeit der Bestimmung von V_o ergibt sich aus der Verschiebung der Ionisationsschwelle J_s einer in der Flüssigkeit gelösten Substanz. Diese ist gegeben durch

$$J_s = J_g + P_+ + V_o \tag{1.5}$$

J_g ist die Ionisationsenergie der gelösten Moleküle in der Gasphase, P_+ die Polarisationsenergie des ionisierten Moleküls. Diese kann abgeschätzt werden nach der Born'schen Gleichung [B3]

$$P_+ = \frac{1}{2} \left(\frac{e^2}{R}\right) \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) \tag{1.6}$$

oder durch direkte Messung in einer Flüssigkeit mit bekanntem V_o-Wert bestimmt werden.

3. Die Bandlücke der Flüssigkeit

Die Bestimmung dieser Größe wurde für die hier interessierenden Flüssigkeiten noch nicht durchgeführt. Eine Messung dieser Größe wäre möglich mit dem kontinuierlichen Spektrum der Synchrotronstrahlung eines Elektronensynchrotrons (9 - 35 eV). An festen Edelgasen wurden derartige Versuche bereits durchgeführt [01].

1.3 Ergebnisse bisheriger experimenteller Untersuchungen

1.3.1 Beweglichkeiten von Exzeßelektronen in flüssigen Edelgasen

Messungen der elektronischen Beweglichkeit in flüssigen Edelgasen gaben Resultate, die in zwei Gruppen fallen:

(a) Kleine Beweglichkeiten ($\mu \ll 1\ cm^2 V^{-1} s^{-1}$)

(b) Große Beweglichkeiten ($\mu \gg 1\ cm^2 V^{-1} s^{-1}$)

In Tabelle 1, S.16 sind die Daten zusammengestellt. Helium und Neon zeigen kleine Elektronenbeweglichkeiten, in Argon, Krypton und Xenon ist die Elektronenbeweglichkeit sehr groß. Die Erklärung für diesen Unterschied ist in den verschiedenen Zuständen zu sehen, die die Exzeßelektronen in diesen Flüssigkeiten einnehmen können. In flüssigem Helium ist das Elektron lokalisiert. Es befindet sich in einer Blase von 28 Å Durchmesser. Diese Blase bildet sich auf Grund der stark abstoßenden Kräfte zwischen dem Elektron und den Helium-Atomen. Der lokalisierte Zustand ist daher für das Elektron energetisch günstiger als der quasifreie. Ebenso kann die niedrige Elektronenbeweglichkeit in flüssigem Neon durch einen lokalisierten Zustand des Elektrons begründet werden.

Die hohen Elektronenbeweglichkeiten in Argon, Krypton und Xenon werden durch einen quasifreien Zustand erklärt, den das Elektron in diesen Flüssigkeiten einnehmen kann. Der Wert der Beweglichkeit ist durch Streuprozesse begrenzt. Bei geringen Feldstärken

ist die Driftgeschwindigkeit der Elektronen proportional zur Feldstärke, bei höheren Feldstärken nimmt die Beweglichkeit ab, und die Driftgeschwindigkeit ist proportional zu $\sqrt{F}$. Bei noch höheren Feldstärken erhält man eine konstante Driftgeschwindigkeit, die sich bei weiter steigenden Feldstärken nicht mehr verändert. Lekner [L2] entwickelte eine Theorie für die Bewegung der Elektronen in flüssigem Argon. Sie beschreibt die Abhängigkeit der Driftgeschwindigkeit von der Feldstärke bis zu 10^4 V cm^{-1}. In Xenon und Krypton treten Abweichungen von der Proportionalität von Driftgeschwindigkeit und Feldstärke schon bei geringeren Feldstärken auf (50 V cm^{-1}), die Driftgeschwindigkeit bleibt oberhalb von 10 kV cm^{-1} konstant.

Elektronen in flüssigem Argon, Krypton und Xenon verhalten sich ähnlich wie Elektronen in Germanium-Kristallen, wo die Feldabhängigkeit der Driftgeschwindigkeit mit Elektron-Phonon-Wechselwirkung erklärt wird.

1.3.2 Beweglichkeiten von Exzeßelektronen in flüssigen Kohlenwasserstoffen

Es wurden Elektronenbeweglichkeiten für die verschiedensten Flüssigkeiten gemessen. Ihre Abhängigkeit von Temperatur und Feldstärke liefert Informationen über die Transportmechanismen. Bei geringen Feldstärken wächst die Driftgeschwindigkeit proportional zur Feldstärke, die Beweglichkeit bleibt unabhängig von der Feldstärke. In Tabelle 2, S. 17 sind für einige Flüssigkeiten Beweglichkeitswerte aufgeführt. Der Einfluß der Molekularstruktur auf die Elektronenbeweglichkeit ist klar ersichtlich. In Methan z.B. beträgt dieser Wert bei 111°K 400 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$, während in Äthan bei derselben Temperatur $1{,}8 \cdot 10^{-3}$ $cm^2 V^{-1} s^{-1}$ gefunden wurde. In Neopentan beträgt bei 290°K die Elektronenbeweglichkeit 50 - 70 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$, in n-Pentan wurden bei derselben Temperatur 0,16 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$ ge-

funden. Bei den meisten Kohlenwasserstoffen nimmt die Beweglichkeit mit steigender Temperatur zu, und zwar um so stärker, je geringer die Beweglichkeitswerte sind. Die Elektronenbeweglichkeit ist in Neopentan von der Temperatur fast unabhängig und nimmt in Methan mit steigender Temperatur ab.

In Flüssigkeiten mit einem großen Temperaturkoeffizienten der Beweglichkeit erhält man eine exponentielle Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Temperatur. Das Arrhenius-Diagramm liefert im allgemeinen eine Gerade. Extrapolation des Arrhenius-Diagramms zu $T^{-1} = 0$ ergibt Werte zwischen 10^2 und 10^3 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$, und dieser Wert wird gewöhnlich als die Elektronenbeweglichkeit im Leitungsband bezeichnet. Allerdings sind gegen diese so erhaltenen Werte in der Literatur Bedenken geäußert worden [A1, W1].

Auf Grund der bisherigen Experimente kann man zwei Mechanismen der Elektronentransporte in flüssigen Kohlenwasserstoffen erkennen. Sie unterscheiden sich in ihrer Feldstärkeabhängigkeit. In Flüssigkeiten mit hohen Exzeßelektronenbeweglichkeiten wurde eine Abnahme dieser Größe bei höheren Feldstärken beobachtet (z.B. Methan, Neopentan). In Flüssigkeiten mit kleiner Beweglichkeit (Äthan, Propan) nimmt diese oberhalb einer bestimmten Feldstärke zu.

1.3.3 V_o in flüssigen Edelgasen

Direkte Messungen der elektronischen Leitungsniveaus V_o durch adiabatische Elektroneninjektion mittels Photoeffekt liegen nur für Argon [L1] und Helium [S7] vor. Für Argon wurde $V_o = -0,33$ eV ermittelt, für Helium ergab sich $V_o = +1,05$ eV. Weitere Daten über V_o-Werte in flüssigen Edelgasen wurden von J.Jortner und Mitarbeitern berichtet. Sie schätzen V_o aus spektroskopischen Daten für

Wannier-Exzitonen ab. Eine Zusammenfassung der bisher gemessenen V_o-Werte in flüssigen Edelgasen bringt Tabelle 1, S.16 Springett, Jortner und Cohen [S2] beschrieben V_o als den Eigenwert des Exzeßelektrons in der jeweiligen Flüssigkeit. Ihre theoretisch errechneten Werte für verschiedene Edelgase stimmen mit den durch adiabatische Elektroneninjektion gemessenen gut überein. Eine kurze Darstellung dieser Theorie findet sich in Abschnitt 2.2.2.

1.3.4 V_o in flüssigen Kohlenwasserstoffen

Umfangreiche Untersuchungen von V_o in diesen Flüssigkeiten wurden von Holroyd und Mitarbeitern [H1, H2], Schiller und Mitarbeitern [S6] sowie Kevan und Noda [N2] gemacht. Der Schwerpunkt aller dieser Arbeiten lag auf Kohlenwasserstoffen, die bei Raumtemperatur flüssig sind. Eine Zusammenstellung der gewonnenen Werte zeigt Tabelle 2, S.17.

Tabelle 1 - Beweglichkeiten und Energieniveaus von Elektronen in flüssigen Edelgasen

Flüssigkeit	Temperatur [K]	$\mu_{el}[\frac{cm^2}{Vs}]$	Autor	V_o[eV]	Autor
^{3}He	3,0	$3,7 \cdot 10^{-2}$	a	+0,9*	e
^{4}He	4,2	$2 \cdot 10^{-2}$	a	+1,05	f
Ne	25	$1,6 \cdot 10^{-3}$	b	+0,5*	e
Ar	85	475	c	-0,33	d
Kr	115	1800	c	-0,78*	e
Xe	161	1900	c	-0,67*	e

*Die V_o-Werte wurden von spektroskopischen Daten von Wannier-Exzitonen in den betreffenden Flüssigkeiten abgeleitet.

a H.T.Davis, S.A.Rice, L.Meyer, Phys.Rev.Lett. 9, 81 (1962)

b J.R.Loveland, P.G.Lecomber, W.E.Spear, Physics Letters 39A, 225 (1972)

c L.S.Miller, S.Howe, W.E.Spear, Phys.Rev. 166, 871 (1968)

d J.Lekner, B.Halpern, S.A.Rice, R.Gomer, Phys.Rev. 156, 351 (1972)

e B.Raz, J.Jortner in: "Electrons in fluids, the Nature of Metal-Ammonia-Solutions" (Herausgeber J.Jortner und N.R.Kestner), Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York (1973), S.421, Tabelle IV

f W.T.Sommer, Phys.Rev.Lett. 12, 271 (1964)

Tabelle 2 - Beweglichkeiten und Energieniveaus von Exzeßelektronen in mehreren Kohlenwasserstoffen und Tetramethylsilan

Flüssigkeit	Temperatur	μ_{el} [$cm^2 V^{-1} s^{-1}$]	Autor	V_o	Methode	Autor
Tetramethylsilan	293	90	e	-0,59	PhE	a
		100	f	-0,62	PhI	b
Neopentan	293	50	g	-0,35	PhE	a
		55	e	-0,38	PhI	b
		70	h			
2,2,4 Trimethylpentan	293	7	e	-0,18	PhE	a
				-0,33	PhI	b
2,2,Dimethylbutan	293	10	e	-0,15	PhE	c
				-0,26	PhI	b
n-Pentan	293	0,14	f	-0,01	PhE	a
n-Hexan	293	0,09	e	+0,04	PhE	a
				+0,10	PhI	b
n-Tetradecan	293	-		+0,21	PhI	b
Cyclopentan	293	1,1	e	-0,28	PhE	a
				-0,21	PhI	b
Cyclohexan	293	0,35	e	+0,01	PhI	b
		0,45	g			
Methan	95	400	i	0,0	PhE	d
Äthan	182	0,6	j	+0,02	PhE	d

PhE V_o-Bestimmung erfolgte durch Photoeffekt
PhI " " " " Photoionisation

a R.A.Holroyd, M.Allen, J.Chem.Phys. 54, 5014 (1971)

b R.A.Holroyd, R.L.Russel, J.Phys.Chem. 78, 2128 (1974)

c R.Schiller, S.Vass, J.Mandics, Int.J.Rad.Chem. 5, 491 (1973)

d S.Noda, L.Kevan, J.Chem.Phys. 61, 2467 (1974)

e W.F.Schmidt, A.O.Allen, J.Chem.Phys. 52, 4788 (1970)

f A.O.Allen, R.A.Holroyd, J.Phys.Chem. 78, 796 (1974)

g J.P.Dodelet, G.R.Freeman, Can.J.Chem. 50, 2667 (1972)

h K.M.Minday, L.D.Schmidt, H.T.Davis, J.Phys.Chem. 76, 442 (1972)

i G.Bakale, W.F.Schmidt, Z.Naturforsch. 28a, 511 (1973)

j W.F.Schmidt, G.Bakale, U.Sowada, J.Chem.Phys. 61, 5275 (1974)

2. THEORETISCHE MODELLE

2.1 Vorbemerkungen

Zur Deutung der gemessenen Beweglichkeiten μ_{el} und der Energiewerte V_o des leitenden Zustandes von Exzeßelektronen in unpolaren Flüssigkeiten sind verschiedene Modelle vorgeschlagen worden:

1. Man betrachtet das Elektron als ein freies Teilchen, das mit den Molekülen der Flüssigkeit in Wechselwirkung tritt. Seine Wellenfunktion wird beschrieben durch eine ebene Welle, sein Eigenwert durch V_o. Diesen Zustand bezeichnet man auch als "quasifrei", in Analogie zur Bezeichnung in der Festkörperphysik.

2. Das Elektron wird als lokalisiert angenommen. Die Lokalisation kann stattfinden durch Fallen (Haftstellen, "Traps"), die in der Flüssigkeit vorhanden sind, oder durch Wechselwirkung des Elektrons mit den Molekülen der Flüssigkeit gebildet werden. Der Elektronentransport erfolgt durch Sprünge zwischen den Haftstellen.

3. Die Elektronen befinden sich in einem Gleichgewicht zwischen einem freien und einem lokalisierten Zustand.

4. Die Flüssigkeit wird aus leitenden und nichtleitenden Komponenten aufgebaut gedacht. Die Beweglichkeit ist durch die Konzentration der leitenden Komponente bestimmt (Percolation Theory).

2.2 Quasifreie Elektronen

2.2.1 Modell zur Erklärung der Elektronenbeweglichkeit im quasifreien Zustand

Die Bewegung von quasifreien Elektronen in einem elektrischen Feld zeichnet sich aus durch hohe Elektronenbeweglichkeit ($\mu_{el} \gg 1\ cm^2\ V^{-1}s^{-1}$), relativ geringe Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Temperatur und eine Abnahme der Beweglichkeit bei höheren Feldstärken. Alle diese Eigenschaften wurden beobachtet bei Elektronen in flüssigem Argon, Krypton und Xenon, Methan, Neopentan und Tetramethylsilan.

Die Elektronen bewegen sich im Leitungsband der Flüssigkeit. Sie befinden sich im thermischen Gleichgewicht mit den Molekülen. Auf Grund der geringen Elektronenmasse ist die mittlere thermische Elektronengeschwindigkeit sehr hoch:

$$v_{th} = \sqrt{\frac{2\,k_B\,T}{m_e}} \qquad (2.1)$$

In ihrer statistischen Bewegung tauschen die Elektronen Energie durch Stöße mit den Molekülen aus. Das Anlegen eines elektrischen Feldes führt zu einer zusätzlichen Driftgeschwindigkeit in Feldrichtung.

Die mittlere freie Weglänge zwischen zwei aufeinanderfolgenden Stößen ist λ, die entsprechende Zeit ist dann $\tau = \lambda / v_{el}$. Die Beschleunigung durch das Feld beträgt eF/m (e: Elementarladung, F: elektrisches Feld, m: Masse des Elektrons). Die Driftgeschwindigkeit v_D ist gegeben durch:

$$v_D = \frac{eF}{m} \cdot \tau = \frac{eF}{m} \cdot \frac{\lambda}{v_{el}} \qquad (2.2)$$

Für sehr kleine Feldstärken ($v_D \ll v_{el}$) gilt

$$v_{el} = v_{th}$$

Bei höheren Feldstärken gewinnen die Elektronen mehr Energie aus dem Feld, so daß die Beziehung $v_D \ll v_{el}$ nicht mehr erfüllt ist. Der Energiegewinn zwischen den Stößen ist gegeben durch

$$\Delta T_F = Fe \cdot \mu F \cdot \tau = \frac{e^2 F^2}{m} \cdot \frac{\lambda^2}{v_{el}^2} \qquad (2.3)$$

Der Energieverlust bei einem Zusammenstoß beträgt

$$\Delta T_c = T_{kin} \cdot f \qquad (2.4)$$

wobei f den relativen Energieverlust angibt. Für den elastischen Stoß gilt $f = 2m/M$, wobei m die Elektronenmasse, M die Masse der Moleküle ist.

Ein Gleichgewichtszustand wird erreicht, wenn

$$\Delta T_e = \Delta T_F \tag{2.5}$$

oder

$$\frac{e^2F^2}{m} \cdot \frac{\lambda^2}{v_{el}^2} = \frac{m}{2} v_{el}^2 \cdot f \tag{2.6}$$

gilt. Daraus folgt:

$$v_{el} = \sqrt{\frac{eF}{m} \lambda \sqrt{\frac{2}{f}}} \tag{2.7}$$

Man erkennt die Abhängigkeit von v_{el} von E.

Die kritische Feldstärke F_c, bei der der Übergang von $v_D \propto F$ zu $v_D \propto \sqrt{F}$ stattfindet, ergibt sich aus Gleichung 2.7 und 2.2 zu

$$F_c = \frac{v_{th}}{\mu} \cdot \sqrt{2/f} \tag{2.8}$$

Die kritische Feldstärke ist umgekehrt proportional zur Beweglichkeit μ und daher zu .

Dieses klassische Modell kann nun die Grundzüge der Elektronenbewegung in unpolaren Flüssigkeiten beschreiben. Eine genauere Betrachtungsweise erfordert die Analyse des Streuprozesses.

Für flüssiges Argon wurde diese für den Fall kleiner Feldstärken von Lekner [L2] durchgeführt. Er behandelte die Elektronenbewe-

gung in der Flüssigkeit durch Lösung der Boltzmann'schen Stoßgleichung, die für diesen Fall von Cohen und Lekner [C1] hergeleitet worden war. Für den Fall niedriger Feldstärken, wo die Driftgeschwindigkeit proportional zur Feldstärke ist, erhielt Lekner folgenden Ausdruck für die Beweglichkeit:

$$\mu = \frac{2}{3}\left(\frac{2}{\pi m k_B T}\right)^{1/2} \cdot \frac{e}{4\pi \varrho_0 a^2 S(0)} \qquad (2.9)$$

S(0) ist der Strukturfaktor; für den Grenzfall thermischer Energien ist er gegeben durch:

$$S(0) = n k_B T \kappa_{th} \qquad (2.10)$$

ϱ_0 ist die Zahlendichte der Argonatome in der Flüssigkeit, a die Streulänge, m die Elektronenmasse und κ_{th} die isotherme Kompressibilität. Da S(O) proportional zu $k_B T$ ist, ist die Beweglichkeit proportional zu $T^{-3/2}$. Diese $T^{-3/2}$-Abhängigkeit folgt auch für die Wechselwirkung von Elektronen mit akustischen Phononen in unpolaren Kristallen [S8].

Davis, Schmidt und Minday [D1] dehnten die Lekner-Theorie auf molekulare Flüssigkeiten aus, wo inkohärente Streuung in Betracht gezogen werden muß.

Sie folgerten, daß die Beweglichkeit feldstärkeabhängig wird bei einer kritischen Feldstärke, die gegeben ist durch

$$\frac{1}{3}(e F_c \cdot \lambda)^2 \approx f (k_B T)^2 S(0) \qquad (2.11)$$

Aus Gleichungen 2.3 und 2.11 folgt, daß diese Feldstärkeabhängigkeit bei einer für die betreffende Flüssigkeit charakteristischen Geschwindigkeit $v = \mu \cdot F_c$ auftritt.

2.2.2 Methode zur Berechnung der Energie V_o des leitenden Zustands freier Elektronen in Flüssigkeiten (SJC-Theorie)

Die Bestimmung der Energie V_o eines Elektrons in einer Flüssigkeit erfordert die Lösung der Schrödinger-Gleichung im Potential dieser Flüssigkeit. Während in der Festkörperphysik das Potential gekennzeichnet ist durch die Translationssymmetrie des Gitters, können in Flüssigkeiten Symmetriebedingungen nur in einer sehr gemittelten Weise gefunden werden. Springett und Mitarbeiter [S2] berechneten die Eigenwerte von Exzeßelektronen in flüssigen Edelgasen mit Hilfe des Wigner-Seitz-Modells. Jedes Atom der Flüssigkeit wird ersetzt durch eine äquivalente Kugel vom Radius r_s. Deren Ausdehnung wird bestimmt durch

$$r_s = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi\rho_o}} \tag{2.12}$$

ρ_o: Zahlendichte

$$\rho_o = \frac{N \cdot \rho}{M} \tag{2.13}$$

N: Loschmidt'sche Zahl

M: Molekulargewicht

ρ: makroskopische Dichte

Innerhalb dieser Wigner-Seitz-Zelle ist das Potential kugelsymmetrisch

$$V = V(r) \tag{2.14}$$

In der Flüssigkeit sei das Potential charakterisiert durch die allgemeine Translationssymmetrie

$$V(|r + 2\,r_s|) = V(r) \tag{2.15}$$

Damit werden die Fluktuationen der Atome in der Flüssigkeit vernachlässigt. Man erhält ein auf das Exzeßelektron einwirkendes gemitteltes Gesamtpotential. Für die Berechnung von Eigenwert und Eigenfunktion des Exzeßelektrons genügt es auf Grund von Gleichung (2.15), die Schrödinger-Gleichung innerhalb der Wigner-Sitz-Zelle zu lösen.

Es folgt dann

$$\left[-\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \nabla^2 + V(r) \right] \cdot \Psi_o(r) = V_o \cdot \Psi_o(r) \tag{2.16}$$

mit der Nebenbedingung (aus Symmetriegründen)

$$\left. \frac{\partial \Psi_o}{\partial r} \right|_{r = r_s} = 0 \tag{2.17}$$

$V(r)$: Potentielle Energie innerhalb der Wigner-Seitz-Zelle

V_o: Energie des Grundzustandes des Exzeßelektrons in der ungestörten Flüssigkeit

Das Potential $V(r)$ setzt sich im wesentlichen zusammen aus einem elektronenabstoßenden Beitrag v_a kurzer Reichweite auf Grund des Pauli-Prinzips und einem elektronenanziehenden Beitrag langer Reichweite auf Grund von Polarisationseffekten, U_P.

$$V(r) = v_a + U_P \tag{2.18}$$

v_a hängt wegen der kurzen Reichweite nicht vom Aggregatzustand der Substanz ab, während bei U_P auf Grund der langen Reichweite Abschirmungseffekte durch andere Atome berücksichtigt werden müssen,

so daß U_P von der Dichte der Substanz abhängig ist.
Man setzt

$$v_a = \infty, \quad r < a \qquad (2.19)$$
$$v_a = 0, \quad r > a$$

a ist die Streulänge des abstoßenden Potentials v_a. Für den hier angenommenen Fall eines kugelsymmetrischen Potentialtopfes von unendlicher Höhe entspricht a dem Molekül- bzw. Atomradius, der Wirkungsquerschnitt σ ergibt sich aus:

$$\sigma = 4 \pi \, a^2 \qquad (2.19a)$$

U_P wird innerhalb einer Wigner-Seitz-Zelle ermittelt zu

$$U_P = - \frac{3\alpha \, e^2}{2 \, r_s^4} \cdot \left[\frac{8}{7} + \frac{1}{1 + \frac{8}{3} \pi \alpha \rho_o} \right] \qquad (2.20)$$

α: Atom-Polarisation

e: Elementarladung

ρ_o: Zahlendichte

Bei der Berechnung des Polarisationspotentials wurden sowohl die Beiträge der Atome außerhalb der Wigner-Seitz-Zelle als auch der Beitrag des Atoms in der Zelle berücksichtigt.

Die Lösung der Gleichung (2.16) lautet

$$\Psi = \frac{\sin [k_o (r-a)]}{r} \qquad (2.21)$$

mit

$$k_o = [(\frac{2m}{h^2}) (V_o - U_P)]^{1/2} \qquad (2.22)$$

k_o definiert den Grundzustand des Elektrons und wird aus (2.21) durch die Randbedingung (2.17) bestimmt. Es ergibt sich

$$\mathrm{tg}[k_o (r_s - a)] = k_o \cdot r_s \tag{2.23}$$

Der Grundzustand des Exzeßelektrons kann dargestellt werden als die Summe der potentiellen Energie U_P und kinetischen Energie T des Elektrons:

$$V_o = T + U_P \tag{2.24}$$

mit

$$T = \frac{\hbar^2 k_o^2}{2m} \tag{2.25}$$

Die Gleichungen (2.22) und (2.23) ermöglichen die Berechnung der Streulänge a , d.h. die Radien der Atome bzw. Moleküle der untersuchten Flüssigkeit aus den V_o-Werten. Es war festgestellt worden, daß a nicht vom Aggregatzustand der untersuchten Substanz abhängt. Tab. 3 zeigt einen Vergleich der Streulänge a , die aus Messungen des Wirkungsquerschnitts σ von Edelgasatomen bei Elektronenstreuung ermittelt wurden:

$$a = \left(\frac{\sigma}{4\pi} \right)^{1/2} \tag{2.26}$$

mit Streulängen, die aus Messungen von V_o aus denselben Atomen im flüssigen Zustand folgen.

Tabelle 3 (nach [S2]

Flüssigkeit	a [Å] Gasphase	V_o [eV]	U_P [eV]	k_o [Å]$^{-1}$	a[Å] Flüssigkeit
Helium	0,751	+ 1,05	-0,341	0,603	0,679
Argon	0,794	- 0,33	-2,5	0,754	0,852

2.3 Lokalisierte Elektronen

2.3.1 Lokalisierte Elektronen in flüssigen Edelgasen

Die geringen Elektronenbeweglichkeiten in flüssigem Helium und Neon sind durch den lokalisierten Zustand des Elektrons in diesen Flüssigkeiten bedingt. Das Elektron bildet in flüssigem Helium (4,2 K) eine Blase von 28 Å Durchmesser. Die geringe gemessene Beweglichkeit ist dann durch diese negativ geladene Blase bedingt. Sie kommt auf Grund der stark abstoßenden Kräfte zwischen den He-Atomen und dem Elektron zustande. Daher ist der lokalisierte Zustand gegenüber dem freien energetisch bevorzugt. Das Kriterium für die Lokalisierung wird in [S2] hergeleitet. Man geht aus von der Beziehung

$$E_t < V_o \tag{2.27}$$

E_t : Energie des lokalisierten Zustands

E_t setzt sich zusammen aus der Energie des lokalisierten Elektrons E_e und der Arbeit, die am Medium geleistet werden muß, um die Blase zu bilden, E_M, sowie der Polarisationsenergie E_P des Elektrons in der Blase:

$$E_t = E_e + E_M + E_P \tag{2.28}$$

E_P wird für die Edelgase vernachlässigt. Weiter ist

$$E_M = \frac{4\pi}{3} R^3 P + 4\pi R^2 \gamma \tag{2.28a}$$

R: Radius der Blase

P: Druck der Flüssigkeit

γ: Oberflächenspannung der Flüssigkeit

E_e wird durch Lösung der Schrödinger-Gleichung für einen Potentialtopf der Tiefe V_o und der Ausdehnung 2R berechnet:

$$E_e = X^2 \cdot V_o \qquad (2.29$$

X wird ermittelt aus der Randbedingung für die Wellenfunktion an der Stelle R

$$\frac{\partial \Psi}{\partial r} \Big/ _{r = R} = 0 \qquad (2.30$$

$$\text{cotg } X\,KR = \frac{(1 - X^2)^{1/2}}{X^2} \qquad (2.30$$

$$K = \left(\frac{2m\,V_o}{\hbar^2} \right)^{1/2} \qquad (2.30$$

Mit der Gleichgewichtsbedingung $\frac{\partial E_t}{\partial R} = 0$, die für den Rand der Blase gilt, wurde als Lokalisationskriterium gefunden:

$$\frac{2\pi\hbar^2}{m} \quad \frac{\gamma}{V_o^2} \leqslant 0{,}047 \qquad (2.31$$

Lokalisierung der Elektronen findet statt, wenn diese Ungleichung erfüllt ist. Wertet man Gleichung (2.31) z.B. für flüssiges Helium aus, so erhält man, nach [S2] für die linke Seite der Gleichung (2.31) 0,001

2.3.2 Lokalisierte Elektronen in Kohlenwasserstoffen

2.3.2.1 Gleichgewichtsmodelle

Auch in Kohlenwasserstoffen erklärt man geringe Elektronenbeweglichkeiten durch lokalisierte Elektronen. Allerdings gibt es keine so klare Trennung zwischen lokalisierten und quasifreien Elektronen wie bei den flüssigen Edelgasen. Die Beweglichkeitswerte sind teilweise zu groß, um sie mit einem in einer Blase befindlichen Elektron zu erklären, wie im Falle von Helium und Neon. Vielmehr wird das Elektron durch Wechselwirkung mit dem Medium nur für eine Zeit τ_t in der Falle festgehalten. Elektronenbewegung ist möglich entweder durch einen Tunnelprozeß zu einer benachbarten Falle oder durch thermische Aktivierung des Elektrons aus der Falle in den freien Zustand, wo es sich eine Zeit τ_f aufhält. Anschließend wird es wieder in einer Falle lokalisiert. Die Beweglichkeit eines lokalisierten Elektrons in unpolaren Flüssigkeiten ist mit der eines Ions vergleichbar, da sich das Elektron mit der Falle im Feld bewegt. Diese Beweglichkeit ist jedoch vernachlässigbar gegenüber der im quasifreien Zustand. Die gemessene Beweglichkeit für ein Elektron, das sich als quasifreies Teilchen von einer Falle zur nächsten bewegt, wurde von Frommhold [F3] hergeleitet zu

$$\mu_{el} = \mu_f \cdot \frac{1}{1 + \nu \cdot \tau_t} \tag{2.32}$$

ν ist die Anzahl der Einfangprozesse pro Sekunde. Ist diese sehr groß, dann ist $\nu \cdot \tau_t \gg 1$ und $\mu = \mu_F / \nu \cdot \tau_t$.

Da das Elektron durch thermische Aktivierung zum Verlassen des Traps angeregt wird, hängt die Aufenthaltszeit τ_t des Elektrons im Trap von der Temperatur ab:

$$\tau_t = \tau_o \, e^{E_a / k_B T} \tag{2.33}$$

τ_o hat etwa den Wert der Periode von Molekülvibrationen, also 10^{-13}s. E_a ist die Aktivierungsenergie. Sie ist ein Maß für den Grundzustand des Elektrons in der Falle, d.h. für die Tiefe des Potentialtopfes. Aus (2.32) und (2.33) ergibt sich für die gemessene Driftgeschwindigkeit der Elektronen:

$$\mu_{el} = \frac{\mu_f}{\nu \cdot \tau_o} e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \qquad (2.34)$$

Dieses Modell wurde von Minday, Schmidt und Davis [M1] benützt, um die Beweglichkeitsdaten von flüssigem n-Hexan zu erklären; τ_t wurde auf $2 \cdot 10^{-10}$sec bei 300°K geschätzt. Gleichung (2.34) wurde auch auf Mischungen aus n-Hexan und Neopentan angewendet. Dabei wurde die Aktivierungsenergie der Elektronen in der Mischung berechnet nach

$$E_a(\text{Mix}) = X_H E_a(H) + X_{NP} E_a(NP) \qquad (2.35)$$

X_H, X_{NP} sind die Molenbrüche der beiden Komponenten der Mischung. Die Beweglichkeit des freien Zustands μ_F wurde zu 150 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$ bestimmt.

Ein anderes Modell, bei dem angenommen wird, daß sich das Elektron teilweise in einer Blase, analog zu flüssigem Helium, teilweise im freien Zustand befindet, wurde von Schiller [S3] vorgeschlagen. Die beiden Zustände des Elektrons befinden sich im thermodynamischen Gleichgewicht. Die Wahrscheinlichkeit P, daß das Elektron sich im lokalisierten Zustand befindet, wird hergeleitet zu

$$P = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\frac{V_o - E_t}{\sigma}} e^{-\frac{t^2}{2}} \, dt \qquad (2.36)$$

Der Übergang in den freien Zustand kommt durch Energiefluktuationen innerhalb der Flüssigkeit zustande. In (2.36) bezeichnet E_t die Energie des Elektrons im lokalisierten Zustand, definiert durch Gl. (2.28), σ den Fluktuationsparameter, gegeben durch

$$\sigma^2 = k T^2 C_V \tag{2.37}$$

C_V: Spez. Wärme der Flüssigkeit bei konstantem Volumen

Das Lokalisationskriterium $E_t < V_o$ kann im Falle der Kohlenwasserstoffe auch für Werte von $V_o < 0$ erfüllt werden, da hier auf der rechten Seite von Gl.(2.28) eine Polarisationsenergie, die von gleicher Größenordnung ist wie die Elektronenenergie, der Oberflächenenergie der Blase für einen Radius von mehreren Ångström hinzugefügt werden muß. Die beobachtete Beweglichkeit der Exzeßelektronen, μ_{el}, steht in Beziehung zu der Beweglichkeit im freien Zustand durch

$$\mu_{el} = \mu_f (1 - P) \tag{2.38}$$

Die beobachtete Beweglichkeit sollte also proportional zu (1-P) sein. Schillers Gleichung (2.38) gibt die Verhältnisse in n-Hexan, n-Pentan, 2,2-Dimethylbutan und Neopentan wieder, während die Daten für Benzol, Toluol, Cyclopentan und 2,2,4-Trimethylpentan stark abweichen.

2.3.2.2. Tunnelprozesse

Zur Erklärung sehr geringer Elektronenbeweglichkeiten in flüssigen oder glasartigen Kohlenwasserstoffen sind auch Tunnelprozesse zwischen benachbarten Fallen vorgeschlagen worden [M3, S1]. Das Elektron tritt dann nicht im quasifreien Zustand auf, sondern springt von einer Falle zur anderen. Bagley [B8] hat ein einfaches Modell vorgeschlagen, in dem der Elektronentransport durch Sprünge einer mittleren Weite Λ über Potentialbarrieren der mittleren Höhe E_A erfolgt. Die Beweglichkeit ist dann gegeben durch

$$\mu(T) = \frac{\Lambda^2}{k_B T} \nu e^{\frac{-E_A}{k_B T}} \qquad (2.39)$$

Eine Folge dieses Modells ist, daß die Driftgeschwindigkeit der Elektronen bei größeren Feldstärken mit der Feldstärke zunimmt; diese Folgerung ist möglich, ohne die Natur der Elektronenfallen zu kennen. Das elektrische Feld erniedrigt τ_t durch Erhöhung der Sprungfrequenz. Die Beweglichkeit hängt so nach [B8] folgendermaßen von F und von T ab:

$$\mu(F,T) = \frac{\Lambda}{F} 2 \nu e^{\frac{-E_A}{k_B T}} \sinh\left(\frac{\Lambda eF}{2 k_B T}\right) \qquad (2.40)$$

Für kleine Felder reduziert sich diese Abhängigkeit auf

$$\mu(T) = \frac{\Lambda^2}{k_B T} \nu e^{\frac{-E_A}{k_B T}} \qquad (2.41)$$

und daher Gl. 2.40 zu

$$\frac{\mu(F,T)}{\mu(O,T)} = \frac{2 k_B T \sinh\left(\frac{\Lambda eF}{2 k_B T}\right)}{\Lambda eF} \qquad (2.42)$$

Dieselbe Abhängigkeit von der Feldstärke folgt auch aus der Theorie des kleinen Polarons, das beim Elektronentransport in Metalloxiden eine Rolle spielt [H6, E1].

Das Bagley-Modell wurde angewendet zur Erklärung der Elektronenbeweglichkeit in flüssigem Äthan und Propan [S1].

Über die Natur der Elektronenfallen gibt es keine exakten Vorstellungen. Die Fallen können durch bestimmte Konstellationen der zufällig angeordneten Kohlenwasserstoffmoleküle zustandekommen. Davis und Mitarbeiter berechneten, daß durch eine bestimmte Anordnung von 6 Hexan-Molekülen eine Falle von 2,4 eV Tiefe gebildet werden kann [D2].

2.3.2.3 Theorie des "effektiven" Mediums ("Percolation Theory")

Während in den bisherigen Theorien die Flüssigkeit immer als homogen bezüglich des Elektronentransportes betrachtet wurde, nehmen Kestner und Jortner [K1] an, daß die Kohlenwasserstoffe ein mikroskopisch inhomogenes System bezüglich des Elektronentransportes darstellen. Als Ursache für eine derartige Inhomogenität werden lokale Fluktuationen der Molekülrotationen angegeben.

Die Flüssigkeit kann aufgeteilt werden in Gebiete, die für die Exzeßelektronen durchlässig sind (entsprechend hoher Elektronenbeweglichkeit) und solche, die für Elektronen undurchlässig sind (entsprechend geringer Elektronenbeweglichkeit). Der Anteil C der für Elektronen durchlässigen Gebiete wurde aus einer phänomenologischen Fluktuationstheorie unter der Annahme einer lokalen Wechselwirkung des Elektrons mit der Flüssigkeit hergeleitet zu

$$C = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\frac{V_o - E_t}{f}} e^{\frac{-t^2}{2}} dt \qquad (2.43)$$

Wie man sieht, ist Gleichung (2.43) identisch mit (2.36), wenn man $\xi = \sigma$ setzt. Dann wurde mit einer semiklassischen Theorie des effektiven Mediums [B1] eine Beziehung zwischen C und der Beweglichkeit μ hergeleitet. Es ergab sich

$$\frac{\mu}{\mu_f} = a + (a^2 + \frac{x}{2})^{1/2} \qquad (2.44)$$

mit

$$a = [(\frac{3}{2}\ (-\frac{1}{2})\ (1-x) + \frac{1}{2}\ x)\ ] \qquad (2.44a)$$

und

$$x = \frac{\mu_o}{\mu_f} \qquad (2.44b)$$

μ_o: Beweglichkeit in den für Elektronen undurchlässigen Bereichen

μ_f: Beweglichkeit in den für Elektronen durchlässigen Bereichen

Bei der Auswertung von 2.44 wurden die vier Größen ξ, μ_f, μ_o, E_t durch Anpassung an die experimentellen Daten bestimmt.

2.3.3 Der Zusammenhang zwischen μ_{el} und V_o

Der Vergleich der Daten für μ_{el} und V_o (s. Tabellen 1 und 2) legt nahe, daß ein solcher Zusammenhang besteht. Die flüssigen Edelgase bilden zwei Gruppen: Die Stoffe mit $V_o > 0$ zeigen sehr kleine Beweglichkeiten (Helium, Neon) $\mu < 1$, die Stoffe mit einem $V_o < 0$ sehr große Beweglichkeiten $\mu \gg 1$. Bei den Kohlenwasserstoffen gibt es einen gleichmäßigen Übergang von geringen zu großen Beweglichkeiten und von kleinen zu großen V_o-Werten, wobei auch in diesem Fall große Beweglichkeiten kleinen V_o-Werten entsprechen und umgekehrt. Ein

Zusammenhang zwischen beiden Größen wird daher seit langem vermutet. Für die Edelgase gibt es bisher noch keine Theorien, um die Verbindung zwischen μ_{el} und V_o qualitativ auszudrücken. Bei den Kohlenwasserstoffen sind das Schillersche Gleichgewichtsmodell und die Theorie des effektiven Mediums als Versuche anzusehen, eine theoretische Verknüpfung zwischen diesen Größen herzustellen. Die bisherigen experimentellen Daten reichen für eine sichere Bewertung dieser Theorien nicht aus. Davis [D3] hat einen Test zur Prüfung der beiden Theorien vorgeschlagen. Durch Mischung zweier Flüssigkeiten mit stark differierenden Beweglichkeiten (und damit auch V_o-Werten) kann ein kontinuierliches Spektrum von Beweglichkeiten gefunden werden. Aus diesen Beweglichkeiten können durch Anwendung von Formel 2.44 bzw. 2.38 V_o-Werte berechnet werden. Diese müssen dann durch Messungen von V_o an denselben Mischungen geprüft werden. Mischungen, die für diese Untersuchungen in Frage kommen, sind Hexan-Neopentan, Hexan-Tetramethylsilan und Methan-Äthan. Davis und Mitarbeiter untersuchten bereits die Elektronenbeweglichkeit in Neopentan-Hexan-Mischungen [M1]. V_o-Messungen in diesen sowie Untersuchungen an anderen möglichen Mischungen wurden noch nicht durchgeführt.

B Eigene Untersuchungen

3. AUFGABENSTELLUNG

Die weitere Entwicklung der theoretischen Modelle des Elektronentransportes in unpolaren Flüssigkeiten erfordert experimentelle Untersuchungen zur Elektronenbeweglichkeit in einfachen Flüssigkeiten und die Messung der Energie des leitenden Zustandes (Leitungsband) in diesen und anderen Flüssigkeiten, für die die Elektronenbeweglichkeiten schon bekannt sind.

Eine Reihe von Beweglichkeitsmessungen sind für flüssige Edelgase, flüssigen Wasserstoff und Stickstoff publiziert worden, Messungen des V_o-Wertes existieren jedoch nur für Helium und Argon. Es sollten daher die Energien V_o der elektronischen Leitungsniveaus in den übrigen flüssigen Edelgasen und in flüssigem Wasserstoff und Stickstoff gemessen werden.

Von besonderer Bedeutung für die Prüfung der vorgeschlagenen Modelle sind Messungen an Flüssigkeitsgemischen. Ergebnisse zur Elektronenbeweglichkeit lagen für Neopentan-n-Hexan vor. Für dieses System waren V_o-Werte zu ermitteln. Daneben schien es besonders interessant, die Untersuchungen der Elektronenbeweglichkeit und V_o-Messungen an Flüssigkeitsgemischen aus Methan und Äthan durchzuführen. Außer der photoelektrischen Methode der V_o-Bestimmung sollten auch einige Werte zum Vergleich mit der Photoionisationsmethode von TMPD gemessen werden.

Die Beweglichkeitsmessungen konnten mit einem vorhandenen Meßaufbau am Linearbeschleuniger des Bereichs Strahlenchemie erfolgen. Für die Bestimmung der V_o-Werte war eine Apparatur zur Messung des photoelektrischen Effektes an Metallelektroden im Vakuum und in unpolaren Flüssigkeiten aufzubauen.

4. EXPERIMENTELLES

4.1 Apparatur zur Durchführung der V_o-Messungen

V_o kann entweder durch Photoeffekt als Differenz der Austrittsarbeiten einer Photokathode in der zu untersuchenden Flüssigkeit und im Vakuum oder durch Photoionisation als Verschiebung der Ionisationsgrenze eines in der zu untersuchenden Flüssigkeit gelösten Moleküls bestimmt werden (s.Abschnitt 1.2). Die hier aufgebaute Apparatur zur Messung von V_o gleicht im Prinzip der anderer Autoren, die V_o für verschiedene Flüssigkeiten schon bestimmt haben [H2]. Spezifisch für den hier beschriebenen Aufbau ist die Möglichkeit der Untersuchung von kryogenen Flüssigkeiten. Die Apparatur setzt sich zusammen aus

1) der Photozelle
2) dem Kryostaten
3) dem Vakuum-Pumpstand
4) einer monochromatischen, abstimmbaren Lichtquelle
5) hochempfindlichen Geräten zur Strommessung und Hochspannungsquellen.

4.1.1 Die Photozelle

Der Aufbau der Photozelle zeigt Abb. 1. Sie besteht aus zwei koaxialen Glasröhren, die mittels eines Kern- und Hülsenschliffes ineinandergefügt werden. Der innere Tubus trägt die Elektrodendurchführungen für Anode und Kathode und ist aus Pyrex. Der äußere Tubus ist aus Quarz und besitzt ein Suprasilfenster. Die Länge der Zelle (50 cm) ist dem Kryostaten angepaßt. Die Maße sind so ausgelegt, daß sich die optischen Fenster von Kryostat und Zelle auf einer Höhe mit Anode und Kathode befinden. Das Oberteil der Zelle ragt

aus dem Kryostaten heraus, so daß der Anschluß an die Vakuumapparatur sowie die Verbindung mit der Hochspannungs- und Meßleitung problemslos möglich ist. Die Abdichtung der Zelle gegen den Kryostaten erfolgt mit einer O-Ring-Dichtung, die fest mit der Zelle verbunden ist und auf den Kryostaten aufgeschraubt wird. Der Raum zwischen Kryostat und Zelle wurde mit gasförmigem Helium unter leichtem Überdruck (800 Torr) gefüllt. Ein Kondensieren von Wasserdampf oder Luft im Kryostaten wurde so verhindert.

4.1.2 Der Kryostat

Der Kryostat ist ein Verdampferkryostat der Firma Leybold, der nach Bedarf mit flüssigem Stickstoff oder Helium betrieben wird. Er ist mit optischen Fenstern ausgestattet.

Die Temperaturregelung des Kryostaten erfolgt über einen Thermistor oder Kohlewiderstand (je nach Temperaturbereich), der sich an der Kaltfläche des Kryostaten befindet. Der Widerstandwert wird gemessen und mit einem eingestellten Sollwiderstand verglichen. Abweichungen vom Sollwiderstand werden in ein Öffnen oder Schließen eines elektrodynamischen Regelventils umgesetzt. Damit wird der gesamte Kältemitteldurchfluß geregelt.

4.1.3 Der Vakuum-Pumpstand

Der Aufbau des Pumpstandes ist in Abb. 2 skizziert. Er diente

1. zur Beschickung und Evakuierung der Photozelle,
2. zur Herstellung des Isoliervakuums des Kryostaten,
3. zur Reinigung der zu untersuchenden Substanzen.

4.1.4 Geräte zur Erzeugung und Messung von Photoelektronen

4.1.4.1 Optische Komponenten

Abbildung 3 gibt einen Überblick über den optischen Aufbau. Auf Grund des verwendeten Elektrodenmaterials (Zink und Gold, s. 4.2.4) war zur Erzeugung von Photoelektronen in der Zelle UV-Licht erforderlich. Als Lichtquelle diente eine 450 W Xenonlampe (Osram) mit Oriel-Optik. Abb. 4 zeigt das Energiespektrum der Xenonlampe, das mit zwei geeichten Photodioden (UDT, PIN 10 CAL/UV und PIN 10 CAL/VIS) bestimmt wurde. Der Lichtstrahl wurde auf dem Eingangsspalt eines Gittermonochromators gebündelt (UV-VIS-Monochromator der Firma Bausch und Lomb. Wellenlängenbereich 200-300 nm, reziproke Dispersion: 6,4 nm/mm, "Blaze": 300 nm).

Bei den gewählten Werten von Ein- und Ausgangsspalt (1,7 und 1,0 mm) betrug die Bandbreite des Monochromators nach Angabe des Herstellers 6,4 nm. Hinter dem Monochromator wurde noch ein Kantenfilter in den Strahlengang gebracht, um Streulicht und Spektren höherer Ordnung zu entfernen. Dazu wurde ein Satz von Corning-Glas-Filtern verwendet mit Absorptionskanten bis 310, 290, 250 und 230 mm. Kürzere Wellenlängen werden zu mehr als 90 % unterdrückt.

Das so gefilterte Licht wurde durch eine Linse (Suprasil, f = 10 cm) gebündelt und auf die Photokathode fokussiert.

Ein Teil dieses Lichtstrahls (etwa 10 %) wurde durch einen Strahlspalter (Hersteller: Balzers) auf einen Photomultiplier (EMI 9558) mit S 20-Charakteristik gerichtet und diente zur Messung der Intensität der Lampe.

Die Eichung des Photomultipliers erfolgte mittels einer vom Hersteller geeichten Photodiode (Fa. UDT, PIN 10 / CAL UV). Die Eichung erstreckte sich auf den Bereich von 250 - 350 mm; die Diode wurde dabei am Ort des Photomultipliers montiert, die Ströme gemessen und mit der Photomultiplieranzeige verglichen.

Der Betrieb der Xenonlampe, des Photomultipliers und die Messung der Photoströme erfolgte mit den in 4.1.4.2 beschriebenen Geräten.

4.1.4.2 Elektrische Komponenten

Zur Messung des Photostromes in der Zelle und der Intensität der Xenonlampe wurden folgende Geräte verwendet:

1) Hochspannungsgerät (Keithley 246) für die Spannungsversorgung der Photozelle
2) Picoamperemeter (Keithley 604) zur Messung des Photostromes in der Photozelle
3) Hochspannungsgerät zur Spannungsversorgung des Photomultipliers (Nucletron 1250 B)
4) Picoamperemeter (Keithley 414 A) zur Messung des Photomultiplier-Stromes
5) Netzgerät für die Xenonlampe (Heinzinger TNX 450).

4.2 Präparation

4.2.1 Reinigung der Gase

Für die Versuche wurden Gase von höchstmöglichem Reinheitsgrad verwendet. In der folgenden Tabelle sind die Eigenschaften der Ausgangsmaterialien zusammengestellt.

Tabelle 4

Gas	Vol%	Hauptverunreinigung	Hersteller
Neon	99,99	$O_2 < 15$ ppm, $H_2O < 10$ ppm	Messer-Griesheim
Argon	99,998	$O_2 < 2$ ppm, $H_2O < 3$ppm	Linde AG
Krypton	99,99	$O_2 < 10$ ppm, $N_2 < 50$ ppm	Messer-Griesheim
Xenon	99,99	$O_2 < 10$ ppm, $N_2 < 50$ ppm	"
Methan	99,95	$O_2 < 10$ ppm, $H_2O < 10$ ppm	"
Äthan	99,99	C_nH_m < 200 ppm	Phillips Petroleum
Stickst.	99,998	$O_2 < 2$ ppm, $H_2O < 5$ ppm	Messer-Griesheim
Wasserst.	99,999	$O_2 < 1$ ppm, $H_2O < 5$ ppm	"

Die Nachreinigung erfolgte, indem die Gase durch Säulen mit Molekularsieb 3 Å (Linde) und Aktivkohle geleitet wurden. Molekularsieb sowie Aktivkohle wurden vor der Anwendung durch Aufheizen und Abpumpen aktiviert. Am Molekularsieb wurde bei 250°C, an der Aktivkohle bei 600°C so lange gepumpt, bis der Druck am Ionisationsmanometer kleiner war als $5 \cdot 10^{-5}$ Torr. Das dauerte im allgemeinen 48 Stunden. Darauf wurden die Fallen auf Trockeneis- bzw. Flüssig-Stickstoff-Temperaturen gekühlt, je nach der zu reinigenden Substanz. Die Reinigungswirkung beruht im wesentlichen auf der großen Oberfläche des Molekularsiebs und der Aktivkohle, an der viele Verunreinigungen adsorbiert wurden. Vor dem Einfüllen der Gase in die Photozelle wurde diese mit dem Kryostaten auf die erforderliche Temperatur gekühlt. Dann wurde das Ventil zur Diffusionspumpe und der Bypass für die Fallen geschlossen und die Ventile der Gasflasche geöffnet. Das Gas strömte nun durch die Säulen mit Aktivkohle und Molekularsieb, wurde dabei nachgereinigt und kondensierte anschließend in die Photozelle.

4.2.2 Reinigung der Flüssigkeiten

Die Flüssigkeiten n-Hexan, Neopentan und Tetramethylsilan wurden durch eine 1 m lange Silicagel-Säule gefiltert. Das Silicagel war in einem Ofen bis 600°C aktiviert worden. Verunreinigungen, speziell Wasser, wurden am Silicagel adsorbiert.

4.2.3 Herstellung von Mischungen

Mischungen wurden hergestellt durch Abfüllen der reinen Flüssigkeiten oder verflüssigten Gase in einem geeichten Meßzylinder, der an die Vakuumapparatur angeschlossen werden konnte. Zuerst wurde die gewünschte Menge der ersten Komponente eingefüllt, dann das Zuleitungssystem mit Ausnahme des Meßzylinders abgepumpt und schließlich auf die erste Komponente die gewünschte Menge der reinen zweiten Komponente aufdestilliert. Danach wurde die Photozelle auf die erforderliche Temperatur abgekühlt, der die Mischung enthaltende Meßzylinder mit der Photozelle verbunden und die Mischung in die Photozelle einkondensiert. Auf dem Boden der Photozelle befand sich ein kleiner Magnetrührer; dieser konnte über einen außerhalb der Fal befindlichen Magneten in Bewegung gesetzt werden. Er gewährleistete ein homogenes Durchmischen der beiden Komponenten in der Photozelle.

Da die Volumina beider Komponenten im Meßzylinder festgestellt worden waren, konnte die Zusammensetzung der Mischung berechnet werden. Für die Komponente A ergibt sich

$$[A]\ \text{Mol\%} = \frac{\frac{V_A \varrho_A}{M_A}}{\frac{V_A \cdot \varrho_A}{M_A} + \frac{V_B \cdot \varrho_B}{M_B}} \cdot 100 \qquad (4.1)$$

A: 1.Komponente
B: 2.Komponente
V: Volumen
ϱ: Dichte
M: Molekulargewicht

4.2.4 Herstellung der Photokathoden

Die Kathode wurde aus der in 4.1 beschriebenen Photozelle von der Zuführung abgetrennt, und die alte Zinkschicht mit verdünnter Salzsäure abgelöst. Nach einer gründlichen Reinigung der Oberfläche mit Azeton und anschließender Trocknung wurde in einer Aufdampfanlage zunächst Gold (Au) vom Reinheitsgrad 99,999 % aufgedampft. Danach wurde das Verdampferschiffchen ausgewechselt und Zink (Reinheitsgrad: 99,9985 %) auf die frisch beschichtete Goldoberfläche aufgedampft. Die Goldschicht war erforderlich, da Zink auf Messing keine homogenen Oberflächen liefert.

Nach der Beschichtung wurde der Verdampfungsraum mit Schutzgas (Argon) gefüllt und die Elektrode in einen Exsiccator gesetzt, der wieder mit Argon ($\sim$ 100 Torr) gefüllt wurde. Die Elektrode wurde so zur Apparatur befördert. Dann wurde der Exsiccator mit Schutzgas bis zu Atmosphärendruck gefüllt, die Elektrode herausgenommen und in die inzwischen gründlich gereinigte Zelle montiert.

Die auf diese Weise präparierten Zn-Elektroden zeigten eine glatte, spiegelnde Oberfläche. Wurde nach dem Aufdampfen der Oberfläche ohne Schutzgas gearbeitet, so war die Oberfläche der Zn-Elektrode grau und stumpf und zeigte eine deutlich höhere Austrittsarbeit (3,75 eV gegenüber 3,65 eV der spiegelnden Elektrode).

Beim Arbeiten mit Gold-Elektroden konnte die anschließende Schutzgasbehandlung entfallen, ohne daß eine Änderung der Austrittsarbeit beobachtet wurde.

Bevorzugt wurde mit Zn-Elektroden gearbeitet. Gründe hierfür sind:

Dieses Metall bietet eine relativ niedrige Austrittsarbeit (3,6 - 3,7 eV) und läßt sich bequem handhaben. Je niedriger die Austritts-

arbeit, desto vielseitiger ist die vorhandene Apparatur zu verwenden. Geht man davon aus, daß die Xenonlampe etwa ab 230 nm eine nennenswerte UV-Intensität bietet und berücksichtigt man ferner, daß zur Ermittlung der Austrittsarbeit mindestens 6 Meßpunkte erforderlich sind, die mit Licht, dessen Energie größer ist als die Austrittsarbeit, gemessen werden müssen, so ist die größte meßbare Austrittsarbeit $\sim 4,7$ eV. Bei einer Austrittsarbeit von $\sim 3,7$ für Zn im Vakuum bleibt noch etwa + 1 eV für die mögliche Lage des Leitungsniveaus der Flüssigkeit gegenüber Vakuum. Vergleichsweise ist Gold mit $\sim 4,4$ eV Austrittsarbeit im Vakuum bereits hart an der Grenze der Apparatur. Nach theoretischen Berechnungen [S2] sollten daher mit einer Zn-Elektrode alle Dielektrika, ausgenommen flüssiges Helium, vermessen werden können.

4.2.5 Darstellung des TMPD und Präparation der Lösungen

Die Bestimmung von V_o bei den bei Raumtemperatur flüssigen Kohlenwasserstoffes erfolgte auch durch Photoionisation von in der Flüssigkeit gelöstem N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylen-diamin (TMPD) (s.Abschnitt 5.2.1). Ausgangsmaterial für diese Darstellung war das TMPD-dihydrochlorid (Hersteller: Eastman Kodak). Zur Darstellung der freien Base TMPD wurde das TMPD-dihydrochlorid in Wasser gelöst, die freie Base mit NaOH ausgefällt; der Niederschlag wurde gefiltert, getrocknet und schließlich sublimiert. Man erhielt so farblose, durchsichtige TMPD-Blättchen. Für die zu untersuchenden Substanzen Tetramethylsilan und Hexan wurde je eine 1 millimolare Basislösung angesetzt, die dann in einem Verhältnis 1 : 20 mit derselben Substanz verdünnt wurde. so daß mit 50 µ-molarem TMPD-Lösungen gearbeitet wurde.

TMPD-Neopentan-Lösungen konnten auf Grund des zu hohen Dampfdruckes von Neopentan bei Zimmertemperatur nicht direkt

hergestellt werden. In diesem Fall wurde die entsprechende Menge der TMPD-Tetramethylsilan-Basislösung in die Photozelle gegeben, das Tetramethylsilan anschließend abgedampft, die Zelle evakuiert; sodann wurde in einen an den Pumpstand angeschlossenen Meßkolben die gewünschte Menge Neopentan eindestilliert, dieses in die Zelle überkondensiert und - magnetisch - gerührt. Das in der Zelle befindliche TMPD löste sich.

5. MESSMETHODEN

5.1 Beweglichkeitsmessungen

5.1.1 Grundlagen

Zur Messung der Elektronenbeweglichkeit in den Flüssigkeiten wurden Überschußelektronen durch Ionisation mit Röntgenstrahlung erzeugt. Die die Flüssigkeit enthaltende Zelle bestand aus zwei parallelen Elektroden, zwischen denen ein homogenes Feld erregt werden konnte (s. Abb. 5). Die Flüssigkeit zwischen den Platten wurde mit einem Puls hochenergetischer Röntgenstrahlung bestrahlt. Die Dauer des Pulses war kurz, verglichen mit der Driftigkeit der Elektronen. Die Bewegung der durch den Puls erzeugten positiven und negativen Ladungsträger kann auf Grund ihrer unterschiedlichen Beweglichkeit als zeitliche Variation des Ionisationsstromes mit entsprechend schnellen Verstärkern beobachtet werden.

Abb. 6 zeigt den Abfall des von negativen Ladungsträgern erzeugten Ionisationsstromes nach einem Strahlungspuls. Unter der Voraussetzung, daß die anfängliche Ladungsträgerkonzentration gering ist, so daß Volumenrekombination und Raumladungseffekte vernachlässigt werden können, wird der Abfall des Ionisationsstromes durch zwei Geraden beschrieben, aus denen die Driftzeit des betreffenden Ladungsträgers abgeleitet werden kann. Es gilt

$$i_n(t) = i_n(O)\ (1 - \frac{t}{t_n})$$
$$i_p(t) = i_p(O)\ (1 - \frac{t}{t_p}) \qquad (5.1)$$

Die Driftzeit t_n, t_p ergibt sich aus dem Schnittpunkt der betreffenden Geraden mit der Zeitachse des Oszillogramms. Daraus wird dann nach der Formel(5.2) die Beweglichkeit der Ladungsträger berechnet.

$$\mu_{n,p} = \frac{d^2}{t_{n,p} \cdot U} \qquad (5.2)$$

d Elektrodenabstand (cm)

U Spannung zwischen den Elektroden (Volt)

5.1.2 Beschreibung des Versuchsablaufes

Die Zelle und der elektrische Meßkreis sind in [B2] beschrieben worden. Die Mischungen wurden auf die in 4.2.3 angegebenen Weise hergestellt und in die Meßzelle destilliert, die von einem geeigneten Kühlmittel umgeben war. Die Zelle wurde in den Strahlengang eines 15 MeV-Linearbeschleunigers gebracht und mit einem 5 nsec-Röntgenstrahlpuls bestrahlt. Die von der Falle absorbierte Dosisleistung pro Puls betrug 0,1 - 1 mrad, was einer Elektronenkonzentration von $2,5 \cdot 10^7$ bis $2,5 \cdot 10^8$ cm^{-3} entspricht.

Die Messung bestand aus der Beobachtung des Abfalls des Elektronen-und Ionenstromes nach dem Röntgenstrahlpuls. Die zwischen den Elektroden erregten Feldstärken betrugen für Methan 10^2 - 10^4 V cm^{-1}, für Äthan $5 \cdot 10^3$ bis $2 \cdot 10^5$ V cm^{-1}.

Unter diesen Bedingungen kann angenommen werden, daß die in der Flüssigkeit erzeugten Ladungsträger beider Vorzeichen am Ende des Pulses zwischen den Elektroden gleichmäßig verteilt sind. Die Drift während der Pulsdauer wird vernachlässigt. Da die Beweglichkeiten von elektronischen und ionischen Ladungsträgern sich stark unterscheiden, besteht der Abfall des Ionisationsstromes aus zwei zeitlich getrennten Teilen. Zuerst klingt der durch Überschußelektronen bewirkte Strom ab, dann der Ionenstrom. Die Elektronendriftzeit t_n wurde als Funktion der angelegten Spannung gemessen. Abb. 6 zeigt den Verlauf des Elektronenstromes nach einem 5 nsec-Puls.

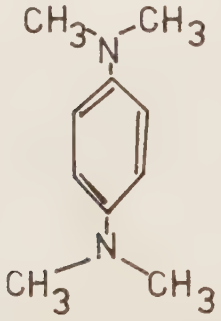
5.1.3 Auswertung der Meßwerte

Die Oszillogramme des Abfalles des Elektronenstromes wurden mittels eines Episkops vergrößert, so daß der Schnittpunkt mit der Zeitachse genau gemessen werden konnte. Die so ermittelte Driftzeit $t_{n,p}$ wurde in Formel 5.2 eingesetzt und damit die Beweglichkeit berechnet.

5.2 Messungen von V_o durch Photoionisation

5.2.1 Grundlagen der Methode

Eine in dieser Arbeit verwendete Methode der Injektion von Elektronen in Flüssigkeiten ist die Ionisation von Molekülen, die in der Flüssigkeit löslich sind und eine entsprechend niedrige Ionisationsenergie erfordern. Die bekannteste dafür geeignete Substanz ist N,N,N',N'-Tetramethyl-p-Phenylendiamin (TMPD).



Das bei Belichtung entstehende Ion $(TMPD)^+$ bezeichnet man auch als "Wursters Blau". TMPD ist in Kohlenwasserstoffen löslich und zeigt das in Abb. 7 dargestellte Absorptionsspektrum.

Grundsätzlich sind biphotonische Ionisation (über einen angeregten Triplettzustand) und monophotonische Ionisation möglich. Jarnagin und Mitarbeiter haben festgestellt, daß in nichtpolaren Lösungsmitteln bei Photonenmessungen größer als 4,5 eV nur monophotonische Ionisation stattfindet. Dieselben Autoren berichteten ferner, daß die Ionisation des TMPD bei unterschiedlichen, von der Art des Lösungsmittels abhängigen Photonenenergien einsetzt [J1].

R.Holroyd zeigte, daß der Betrag der Verschiebung der Ionisationsgrenze in Beziehung steht zur Energie des quasifreien Zustandes der Exzeßelektronen, V_o. Die Ionisation setzt nach [H1] sehr scharf und reproduzierbar bei einer für jede Flüssigkeit charakteristischen Wellenlänge ein. Die Abhängigkeit des Photostromes von der Photonenenergie verläuft für alle Lösungsmittel ähnlich, jedoch sind die Kurven längs der Energieachse verschoben. Der Betrag der Verschiebung gegenüber der Kurve für n-Pentan (dessen V_o photoelektrisch zu 0 eV bestimmt wurde) ergibt dann V_o für die betreffende Flüssigkeit.

Eine genauere Analyse der Resultate hat den Betrag der Polarisationsenergie P_+ des positiven TMPD-Ions zu berücksichtigen. Nach [H1] ist die Ionisationsgrenze I_s eines gelösten Moleküls gegeben durch

$$I_s = I_g + P_+ + V_o \qquad (5.3)$$

I_g: Ionisationsenergie in der Gasphase

Die Verschiebung der Ionisationsenergie beschreibt die Variation von $(V_o + P_+)$ in den einzelnen Lösungsmitteln.

Die Polarisationsenergie P_+ ist, nach [B3] eine Funktion der Dielektrizitätskonstanten ε:

$$P_+ = \left(\frac{e^2}{2r}\right)\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) \qquad (5.4)$$

r: Radius des Ions

e: Elementarladung

Da der Radius r des $TMPD^+$-Ions unbekannt ist, wird zunächst P^+ für eine Flüssigkeit mit photoelektrisch bestimmtem V_o nach Gl. (5.3) ermittelt. Die Variation von P^+ mit ε ist dann durch 5.4 gegeben.

I_g wurde bereits aus anderen Untersuchungen ermittelt und beträgt, nach [B4], 6,6 eV, nach [F1] 6,7 eV.

V_o-Werte, die nach dieser Methode unter Verwendung von Gl. (5.3) ermittelt wurden, befinden sich, nach [H1], in guter Übereinstimmung mit den durch Photoeffekt ermittelten Daten [H2].

5.2.2 Die Meßwerte und ihre Berichtigung

Bei einer Photoionisation dient als Meßgröße der Photostrom in Abhängigkeit von der Wellenlänge bei fest vorgegebener Bandbreite des Monochromators. Es wurde auch hier, wie bei den Arbeiten mit dem Photoeffekt, bei einer Bandbreite von 6,4 nm gearbeitet und dementsprechend alle 5 nm eine Messung des Photostromes vorgenommen.

Abb. 8 zeigt die auf diese Weise und ohne weitere Berichtigungen erhaltene Abhängigkeit des Photostromes in der Zelle von der Photonenenergie. Es handelt sich um eine 50 µ-molare Lösung von TMPD in Neopentan.

Es sind Korrekturen anzubringen für den Dunkelstrom in der Photozelle i_o, die Intensität der Xenonlampe, gemessen durch den Photomultiplierstrom I, den Dunkelstrom im Photomultiplier I_o, für das Ansprechvermögen des Photomultipliers PMR sowie für die Durchlässigkeit der optischen Fenster TR. Darüber hinaus ist der Bruchteil F des Lichtes zu bestimmen, der auf dem Weg durch die Photozelle von den TMPD-Molekülen absorbiert wird. Berücksichtigt man alle diese Korrekturen, so lautet die Formel für die Berichtigung des Photostromes für die Photoionisation:

$$\frac{i}{I} = \frac{i - i_o}{I - I_o} \cdot \frac{PMR}{TR} \cdot \frac{1}{F} \qquad (5.5)$$

mit

$$F = \frac{OD_{sol} - OD_{solv}}{OD_{sol}} \quad A_{sol} \qquad (5.6)$$

OD_{sol}: Optische Dichte der Lösung

OD_{solv}: Optische Dichte des Lösungsmittels

A_{sol}: Bruchteil des einfallenden Lichtes, der durch die Lösung absorbiert wird.

Nach Lambert-Beer ist:

$$A = (1 - e^{-l \cdot OD}) \qquad (5.7)$$

l: Länge des Lichtweges in der Zelle (2,5 cm)

OD: wurde mittels eines Cary 14-Spektrometers bestimmt. Dazu wurde je eine Probe der Lösung und des reinen Lösungsmittels in Quarzküvetten von 1 cm Weglänge abgefüllt und die Transmission gemessen.

Abb.19 zeigt unter anderem die Meßkurve von Abb. 8 mit den oben angeführten Berichtigungen.

5.2.3 Beschreibung des Versuchsablaufs

Die gewünschten TMPD-Lösungen wurden, wie in 4.2.5 beschrieben, präpariert. Die Zelle wurde in den Strahlengang der Xenonlampe gebracht. Beginnend bei einer Wellenlänge, bei der der Photostrom nahezu 0 war, wurde die Wellenlänge jeweils um 5 nm verkleinert, und der Photostrom sowie die Lampenintensität gemessen bis hinab zu 200 nm. Folgende Corning-Filter wurden zur Beseitigung des Streulichtes und von Spektren höherer Ordnung benutzt:

Corning Nr. 7,54 zwischen 280 und 250 mm

Corning Nr. 9,54 zwischen 250 und 235 mm.

Unterhalb von 235 mm wurde ohne Filter gearbeitet. Das Streulicht kürzerer Wellenlängen J_o konnte durch Einschieben eines Pyrex-Filters in den Lichtweg bestimmt werden. Der niedrigste beobachtete Photostrom wurde als Dunkelstrom i_o betrachtet und für die Korrektur der beobachteten Photoströme herangezogen und in Gleichung (5.5) eingesetzt.

5.2.4 Auswertung der Meßwerte

Die korrigierten Ströme wurden als Funktion der Energie des eingestrahlten Lichtes aufgetragen. Als Ausgangspunkt für die Berechnung von I_s wurde - willkürlich - derjenige Energiewert genommen, bei dem die relative Quantenausbeute i/I gleich eins war. Andere Vereinbarungen sind ebenfalls möglich, ändern aber wenig am Ergebnis, da die Kurven, wie in [H1] gezeigt wird, in einem gewissen Bereich parallel laufen. Das Energieniveau des freien Elektrons V_o kann dann nach Gleichung (5.3) errechnet werden.

Die Fehlergrenzen dieser Methode werden in Abschnitt 5.3.1.5 behandelt.

5.3 Photoelektrische Messungen

5.3.1 Bestimmung von V_o mittels Photoeffekt

5.3.1.1 Grundlagen der Methode

Die Untersuchung des Photoeffekts an einer in ein flüssiges Dielektrikum getauchten Metalloberfläche kann zur Bestimmung der Energieniveaus der aus dem Metall herausgelösten Elektronen in der Flüssigkeit dienen. In Vakuum und bei 0^oK gilt für die Grenzfrequenz ν_g des Lichtes, bei der noch Elektronen aus einem Metall emittiert

werden können

$$\Phi_{vac} = h \cdot \nu_g \tag{5.8}$$

h: Planck'sche Konstante

Φ_{vac}: Austrittsarbeit des Metalles gegenüber Vakuum

Die kinetische Energie der Elektronen wird nach der Einsteinschen Gleichung gegeben durch:

$$\frac{m}{2} v^2 = h (\nu - \nu_g) \tag{5.9}$$

ν: Frequenz des eingestrahlten Lichtes

Treten die Elektronen nicht ins Vakuum, sondern in ein an die Elektrode angrenzendes Medium ein, so ergibt sich eine Erhöhung oder Erniedrigung der Austrittsarbeit um den Betrag der Elektronenaffinität des Mediums (Lösungswärme) V_o, d.h.

$$\Phi_{liq} = \Phi_{vac} + V_o \tag{5.10}$$

Φ_{liq}: Austrittsarbeit in der Flüssigkeit

Unter der Annahme, daß die Elektroneninjektion adiabatisch erfolgt, bestimmt man die Lage des leitenden Zustandes (Leitungsniveau) relativ zum Vakuum aus der Differenz der Austrittsarbeiten:

$$V_o = \Phi_{liq} - \Phi_{vac} \tag{5.11}$$

Die Bestimmung der Austrittsarbeit bei $T > 0^oK$ kann nicht durch eine Grenzfrequenz erfolgen. Diese existiert nicht, vielmehr erhält

man einen meßbaren Strom auch noch unterhalb der Austrittsarbeit. Der Grund ist darin zu sehen, daß bei $T > 0^{\circ}K$ im Leitungsband eines Metalles auch noch Zustände oberhalb der Fermi-Energie besetzt sind, und zwar um so mehr, je größer die Temperatur ist. Diese Elektronen können bereits durch Photonen mit kleinerer Energie, als sie der Grenzfrequenz entspricht, freigesetzt werden.

Ausgehend von diesen Betrachtungen, entwickelte Fowler eine Formel, die den Photostrom als Funktion von Frequenz und Temperatur darstellt [F1]. Eine gute Darstellung dieser Herleitung findet sich in [S3].

Es gilt nach Fowler [F1]:

$$\frac{i}{I} = \alpha A \cdot T^2 \cdot F(x) \qquad (5.12)$$

Dabei ist

i	der Photostrom
I	ein Maß für die Lichtintensität
α	die Quantenausbeute des Prozesses
T	die absolute Temperatur
A	eine Universalkonstante
A	$\frac{4\ m\ k_B^2}{h^3}$
m	Elektronenruhemasse
k_B	Boltzmann-Konstante
h	Planck'sches Wirkungsquantum

Die Funktion F(x) ist die universelle Fowler-Funktion und definiert als

$$F(x) = e^{x} - \frac{e^{2x}}{2^2} + \frac{e^{3x}}{3^2} \ldots \qquad (5.13)$$

für $x < 0$

$$F(x) = \frac{x^2}{2} + \frac{\pi^2}{6} - (e^{-x} - \frac{e^{-2x}}{2^2} + \frac{e^{-3x}}{3^2} \ldots) \qquad (5.14)$$

für $x > 0$

mit $$x = \frac{h\nu - \Phi}{k_B T} \qquad (5.14a)$$

ν: eingestrahlte Frequenz Φ: Austrittsarbeit

Obwohl Fowler die Gleichung (5.12) nur für den Austritt von Photoelektronen im Vakuum herleitete, wird sie in der vorliegenden Arbeit zur Auswertung der Photoströme im Vakuum und in der Flüssigkeit verwendet.

Gurevich und Brodskij [B5] zeigten, daß für Flüssigkeiten mit Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon < 10$ die Anwendung der Fowler'schen Theorie korrekt ist.

5.3.1.2 Die Meßwerte und ihre Berichtigung

Unmittelbare Meßgröße ist der Photostrom in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Zu wählender Parameter ist die Bandbreite der an dem Gittermonochromator austretenden Strahlung. Die Bandbreite wird bestimmt durch die Wahl der Breite von Ein- und Austrittsspalt des Monochromators. Diese beträgt nach den vom Hersteller angegebenen Daten (s. 4.1.4.1) bei einer Breite von 1mm für den Austrittsspalt und 1,7 mm für den Eintrittsspalt 6,4 nm. Es erschien sinnvoll, im Bereich der Austrittsarbeit der verwendeten Kathoden alle 5 nm eine Messung des Photostromes vorzunehmen. Abb. 9 zeigt eine Meßkurve, d.h. den Strom in der Photozelle in Abhängigkeit von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes für eine Zink-Kathode.

Diese Rohkurve muß für die sich in dem untersuchten Wellenlängenintervall ändernde Lampenintensität (s. Abb. 4) und bezüglich des Photomultiplier-Ansprechvermögens korrigiert werden. Ferner müssen der Dunkelstrom in der Zelle, d.h. der Strom, der ohne Einstrahlung von Licht fließt, das Streulicht sowie die Transmissionsverluste in den optischen Fernstrom berücksichtigt werden, da alle diese Größen eine Funktion der Wellenlänge sind.

Die Formel für den korrigierten Strom lautet dann:

$$\frac{i - i_o}{I - I_o} \cdot \frac{PMR}{TR} = \frac{i}{I}(\lambda) \qquad (5.15)$$

Hierbei ist

- i Strom in der Photozelle
- i_o Dunkelstrom in der Photozelle
- I Photomultiplierstrom (Maß für die Wellenlängen-abhängige Intensität der Lampe
- I_o Dunkelstrom im Photomultiplier (auf Grund von Streulicht)
- PMR Photomultiplier-Response

  Ist ein Maß für die von der Wellenlänge abhängige Empfindlichkeit des Photomultipliers. Das verwendete Modell hatte eine "S20"-Charakteristik
- TR Durchlässigkeit aller verwendeten Fenster. Da Suprasil-Fenster benutzt wurden, war hier keine wesentliche Abhängigkeit von der Wellenlänge zu verzeichnen.

Abb. 10 zeigt diese Meßwerte der Abb. 9 mit den angeführten Korrekturen als Fowler-Diagramm, das heißt, den korrigierten Photostrom in Abhängigkeit von $h\nu/k_B T$. Zum Vergleich zeigt Abb. 11 das Fowler-Diagramm einer Goldelektrode in Vakuum, ebenfalls bei Raumtemperatur. Die hier gemessenen Austrittsarbeiten fallen in den Bereich der in der Literatur für Zink und Gold berichteten Werte [W2].

5.3.1.3 Beschreibung des Versuchsablaufs

Nachdem die frisch bedampfte Photokathode montiert war, wurde die Photozelle evakuiert. Die Austrittsarbeit der Kathode wurde dann zunächst im Vakuum bestimmt. Dabei wurde an die Gitter-Anode +100 V angelegt, die Kathode lag auf 0-Potential.

Zur Absorption von Streulicht und von höheren Harmonischen der eingestellten Wellenlänge wurden bei allen Messungen folgende Filter benutzt:

Corning Nr. 9.54 zwischen 235 und 250 mm
" " 7.54 " 250 " 290 "
" " 0.56 " 290 " 310 "
" " 0.53 für Wellenlängen 310 mm

Der Photostrom im Vakuum war im untersuchten Feldstärkebereich von 10 V cm^{-1} bis 10^3 V cm^{-1} unabhängig von der Feldstärke, d.h. es wurden Sättigungsströme gemessen.

Nach einer Messung zur Bestimmung der Austrittsarbeit bei Zimmertemperatur wurde die Photozelle auf die Temperatur abgekühlt, die erforderlich war, um die zur Untersuchung anstehende Substanz zu verflüssigen. Anschließend wurde diese Substanz in die Zelle eingefüllt und nach einiger Zeit (etwa 10 Minuten) wieder abgepumpt, ohne daß eine Messung durchgeführt wurde. Dies diente der Formierung der Kathode. Nach diesem Leerpumpen der Zelle (bis auf $5 \cdot 10^{-5}$ Torr) wurde die zu untersuchende Substanz in die Zelle einkondensiert. Dabei wurde darauf geachtet, daß die Elektroden sowie die nicht isolierten Zuleitungen ganz bedeckt waren. Durch Beobachtung des angeschlossenen Feinmanometers und Regulierung des Druckmindererventils am Vorratsbehälter wurde sichergestellt, daß der Druck beim Einkondensieren 800 - 900 Torr nicht überstieg. Beim Überkondensieren der Mischungen, die ja, wie in 4.3.2 beschrieben,

in einem Meßzylinder präpariert worden waren, wurde darauf geachtet, daß die Temperatur des Meßzylinders entsprechend langsam unter Beobachtung des Feinmanometers erhöht wurde.

Die Messung der Austrittsarbeit erfolgte, indem an die Kathode, je nach Substanz ein bis zwei Kilovolt angelegt wurden. Die Kathode lag dabei auf negativem Potential. Wie bei der Messung der Photoströme im Vakuum wurde nun alle 5 nm der Photostrom in der Zelle gemessen.

Nach der Messung wurde die Flüssigkeit wieder aus der Zelle gepumpt. Zur Beschleunigung dieses Vorgangs wurde die Pumpe für den Kältemitteldurchfluß des Kryostaten abgeschaltet, so daß die Temperatur in der Zelle langsam ansteigen konnte. Die Zelle wurde so lange ausgepumpt, bis 10^{-5} Torr erreicht waren. Das dauerte mehrere Stunden. Dann wurden nochmals die Photoströme der Elektrode im Vakuum gemessen, um eine eventuelle Änderung der Elektrode feststellen zu können. Die Unterschiede in der Austrittsarbeit betrugen gegenüber der Messung vor dem Einfüllen der Flüssigkeit maximal 0,03 eV.

Es wurde bei einigen Flüssigkeiten (s. N_2-Messung, Kr-Messung) die zweite Vakuum-Messung sofort nach Abpumpen der Flüssigkeit durchgeführt, wobei der Druck am Ionisations-Manometer $10^{-3} \cdot 10^{-4}$ Torr anzeigte. Diese Messungen zeigten eine höhere Austrittsarbeit als die Messungen, die vor Einfüllen der Flüssigkeit oder nach längerem Abpumpen durchgeführt wurden. Als mögliche Gründe für diese Beobachtung können angeführt werden:

1. Das Vakuum in der Zelle war kleiner als das Vakuum am Manometer.
2. Die Temperatur der Kathode lag unter der Temperatur, bei der die Vakuum-Photoströme vor dem Einfüllen gemessen wurden. Grund: Der Vorgang des Abpumpens führt zu einer lokalen Temperaturerniedrigung an der Kathode. Dies kann dann zu einer Erhöhung der Austrittsarbeit durch die an der Kathode adsorbierten Fremdatome führen.

Die auf diese Weise gemessenen Austrittsarbeiten wurden zur Berechnung von V_o nicht herangezogen.

5.3.1.4 Auswertung der Meßwerte

Grundlage für die Ermittlung der Austrittsarbeit aus den berichtigten Meßwerten ist Gleichung (5.12). Da der dort vorkommende Ausdruck (5.14a) für x die Austrittsarbeit Φ enthält, ermöglichen es die Fowler'schen Gleichungen, aus dem Verlauf der bei einer bekannten Temperatur ermittelten spektralen Empfindlichkeitskurve in der Nähe der langwelligen Grenze die von der Wärmebewegung der Elektronen unabhängige Austrittsarbeit zu berechnen. Die spektrale Empfindlichkeit braucht nur relativ bekannt zu sein.

Logarithmieren von Gleichung (5.12) ergibt:

$$\log \frac{i}{I} = \log (\alpha A T^2) + \log F(x) \qquad (5.16)$$

Man berechnet nun F(x) für beliebige Werte von x (positive und negative) und trägt die gefundenen Zahlen in einem Koordinatensystem als Funktion von x auf. Dann trägt man in demselben System die gefundenen Werte $\log \frac{i}{I}$ als Funktion von $\frac{h\nu}{kT}$ auf.

Die experimentelle Kurve ist gegenüber der theoretischen horizontal und vertikal verschoben. Die vertikale Verschiebung ist durch die Konstante α in Gleichung (5.16) bedingt, die horizontale durch den Unterschied der als Abszissen aufgetragenen Werte:

Für die theoretische Kurve ist $x = \frac{h\nu - \Phi}{k_B \cdot T}$, bei der experimentellen ist $x = \frac{h\nu}{k_B T}$.

Durch eine vertikale und eine horizontale Verschiebung lassen sich beide Kurven zur Deckung bringen. Die horizontale Verschiebung beträgt $\Phi / k_B T$, woraus sich bei bekannter Temperatur Φ ermitteln läßt. Die vertikale Verschiebung enthält die Wahrscheinlichkeit, daß

ein Elektron ein Lichtquant absorbiert und die Oberfläche verläßt. Diese Konstante α ist somit ein Maß für die Quantenausbeute des Prozesses.

Die beschriebene Methode ist in zahlreichen Fällen (z.B. in [H2] zur Bestimmung von Φ verwendet worden. Sie hat sich sowohl bei reinen Metalloberflächen bewährt als auch bei Elektroden, die mit Fremdmolekeln bedeckt waren.

Abb. 12 zeigt die Gültigkeit der Fowler'schen Theorie speziell für tiefe Temperaturen.

5.3.1.4.1 Beschreibung des Rechenprogramms zur Auswertung der Meßkurven

Die im vorhergehenden Abschnitt beschriebene Ermittlung der Austrittsarbeit erfolgte mittels eines Rechenprogramms. Dieses berichtigte zunächst die gemessenen Photoströme i_i in bezug auf die Lampenintensität I_i das Photomultiplier-Ansprechvermögen PMR und den Transmissionsgrad des optischen Fensters TR nach Formel (5.15) und ordnete sie Werten $h\nu_i / k_B T$ für die gemessenen ν_i zu. Die Fowler-Funktion ist für alle Werte von x als Reihe einprogrammiert. Der Unterschied von der gemessenen und der theoretischen Kurve wird durch Bildung der Abweichungsquadrate festgestellt. Die Summe der Abweichungsquadrate wird nach Φ und α minimiert unter Vorgabe von Anfangswerten für beide Unbekannte (Lösung eines nichtlinearen , zweidimensionalen Gleichungssystems). Die Ausgangsfunktion ist gegeben durch Gleichung (5.16):

$$\log \frac{i}{I} = \log \alpha A T^2 + \log F(x)$$

$$x = \frac{h\nu - \Phi}{k_B T} = \frac{h\nu}{k_B T} - \frac{\Phi}{k_B T} = \zeta - \frac{\Phi}{k_B T} \qquad (5.17)$$

Gemessen wurden n Werte von $\frac{i_i}{I_i} = U_i$ als Funktion von ζ_i. Die Bildung der Abweichungsquadrate erfolgt durch

$$Q = \sum_{i=1}^{n} [(U_i - \log A \alpha T^2 - \log F (\zeta_i - \frac{\Phi}{k_B T})]^2 \qquad (5.18)$$

Die Ableitung nach den Minimierungsgrößen α und Φ ist gegeben durch:

$$G_1 = \frac{\partial Q}{\partial \alpha} = \sum_{i=s}^{n} [U_i - \log \alpha A T^2 - \log F (\zeta_i - \frac{\Phi}{kT})] = 0 \qquad (5.19a)$$

$$G_2 = \frac{\partial Q}{\partial \Phi} = \sum_{i=1}^{n} (U_i - \log \alpha A T^2 - \log F (\zeta_i - \frac{\Phi}{kT})] \cdot \frac{F'}{F} = 0 \qquad (5.19b)$$

mit

$$F' (\zeta_i - \frac{\Phi}{kT}) = 1 + \exp (\zeta_i - \frac{\Phi}{kT}) \qquad (5.19c)$$

Die Auflösung des nichtlinearen Gleichungssystems (5.19) lieferte den gesuchten Wert für die Austrittsarbeit.

5.3.1.4.2 Fehlergrenzen

Die Genauigkeit der Bestimmung von V_o auf photoelektrischem Wege wird beeinflußt durch die Tatsache, daß die Differenz von zwei nahezu gleich großen Zahlen gebildet werden muß (s. Gleichung (5.11)). Die durch verschiedene Meßreihen an einer Elektrode gemessenen Austrittsarbeiten im Vakuum unterschieden sich im Mittel um weniger als ein Prozent, ebenso die in den Flüssigkeiten gemessenen Austrittsarbeiten. Das entspricht in absoluten Zahlen: $\Delta \Phi \approx 0{,}02$ eV. Der Einfluß dieser Ungenauigkeit auf die Fehlerschwankung der zu bestim-

menden Größe V_o hängt von deren Absolutbetrag ab. Der mittlere relative Fehler kann dann abgeschätzt werden zu

$$\frac{\Delta V_o}{V_o} \approx \frac{0,03}{V_o} \qquad (5.20)$$

d.h. für Werte von $V_o = 0,1$ beträgt der Fehler bereits 30 % und wächst auf 100 % bei $V_o = 0,03$. Gleichung (5.20) zeigt, daß mit der V_o-Bestimmung durch Vergleich von Austrittsarbeiten zuverlässige Resultate nur für $|V_o| > 0,1$ erzielt werden können.

5.3.1.5 Vergleich der durch Photoionisation gemessenen V_o-Werte mit denen durch Photoeffekt erhaltenen

Da zur Berechnung von V_o-Werten durch Photoionisation auf photoelektrischem Weg bestimmte V_o-Werte herangezogen werden müssen (s. Abschnitt 5.2.1), zeigen die durch Photoionisation ermittelten V_o-Werte,absolut gesehen, dieselbe Ungenauigkeit wie die durch Photoeffekt bestimmten (s. Gl. (5.20)) Größen. Tabelle 2, S.17 zeigt eine gute Übereinstimmung der nach beiden Methoden gefundenen V_o-Werte.

Bezüglich der relativen Schwankung von V_o für mehrere Messungen in der gleichen Flüssigkeit zeigt das Verfahren der V_o-Bestimmung durch Photoionisation geringere Schwankungen. Dies ist vor allem bei kleinen Absolutwerten von V_o von Vorteil (s. Abschnitt 5.3.1.4.2). Die Schwankungen in I_s in Formel (5.3) sind kleiner als 0,01 eV. Nach der Fixierung eines Nullpunktes gestattet somit die Methode der Photoionisation eine genauere Bestimmung von V_o. Dagegen ist die Messung von V_o durch Photoeffekt vielseitiger und unmittelbarer.

5.3.2 Messungen zur Bestimmung der Reichweite von photoelektrisch injizierten Elektronen in unpolaren Flüssigkeiten

5.3.2.1 Grundlagen

Bei der Injektion von Exzeßelektronen in unpolare Flüssigkeiten mittels Photoeffekt beobachtet man, daß der Photostrom sowohl von den angelegten Feldstärken als auch von der untersuchten Flüssigkeit abhängig ist. R.Holroyd und Mitarbeiter haben gezeigt, daß aus dem Verhältnis des bei einer bestimmten Feldstärke und Wellenlänge fließenden Photostromes in der Flüssigkeit zum Photostrom i_v bei der "entsprechenden" Wellenlänge im Vakuum auf die Reichweite der "heißen" (0,1 - 0,5 eV) Photoelektronen geschlossen werden kann [H3]. "Entsprechende" Wellenlänge heißt, daß folgende Gleichung erfüllt ist:

$$h\nu_{liq} - \Phi_{liq} = h\nu_{vac} - \Phi_{vac} \tag{5.21}$$

Das Verhältnis der Photoströme $\frac{i}{i_v}$ bezeichnet man als den Photostromwirkungsgrad. Dieser ist feldstärkeabhängig, da i von der angelegten Feldstärke abhängt.

Die Auswertung der für verschiedene Feldstärken und konstante Photonenenergie gewonnenen Photostromwirkungsgrade erfolgte mit Hilfe der eindimensionalen Onsager-Theorie, die numerisch den Meßwerten angepaßt wurde ([H3], [B7], [H5]). Der Photostromwirkungsgrad ist

$$\frac{i}{i_v} = \int_0^\infty P(x_o)\, D(x_o)\, dx \tag{5.22}$$

mit

$$P(x_o) = \frac{\int_0^{x_o} e^{eV(x)/k_BT}\, dx}{\int_0^\infty e^{eV(x)/k_BT}\, dx} \tag{5.23}$$

und

$$V(x) = - Fx - \frac{e}{4x} \tag{5.23a}$$

x_o ist der Abstand, bei dem das ursprünglich heiße Elektron die überschüssige kinetische Energie an die Flüssigkeit abgegeben hat und sich nun noch unter dem Einfluß des Potentials V(x) bewegt.

V(x) setzt sich zusammen aus dem Potential auf Grund des angelegten Feldes und dem Potential, das von den Photoelektronen auf der Kathodenoberfläche induziert wird (Bildpotential). Der Verlauf des Potentials V(x) in der Umgebung der Kathodenoberfläche für eine angelegte Feldstärke von 10^4 V cm^{-1} zeigt Abb. 13.

$P(x_o)$ ist die von der Feldstärke abhängige Entkommwahrscheinlichkeit für ein Elektron, das im Abstand x_o von der Photokathode thermalisiert wurde. Das Integral im Nenner ist eine modifizierte Besselfunktion 1.Ordnung, der Zähler muß numerisch ausgewertet werden.

$D(x)_o$ ist die Verteilung der Abstände, bei denen die Elektronen thermalisieren. Es wird angenommen, daß es sich dabei um eine Gauß-Verteilung handelt.

Unter der Annahme lautet (5.22)

$$\frac{i}{i_v} = \frac{2}{b\sqrt{\pi}} \int_o^\infty P(x_o)\, e^{-\frac{x_o^2}{b^2}}\, dx_o \tag{5.24}$$

Die Auswertung der Gleichung (5.24) erfolgt in der Weise, daß durch Variation von b der Verlauf von (5.24) an die experimentell ermittelten Werte von $\frac{i}{i_v}$ angepaßt wird.

Die mittlere Reichweite der Elektronen ist dann gegeben durch

$$\bar{x}_o = b\sqrt{\frac{\pi}{4}} \tag{5.25}$$

5.3.2.2 Meßwerte und Berichtigung

Die Berichtigung der Meßwerte erfolgte wie bei den Messungen der Austrittsarbeit. An den korrigierten Werten wurde das Verhältnis i/i_v gebildet.

Anmerkung:
Da auf Grund der verschiedenen Austrittsarbeiten im Vakuum und Flüssigkeit die entsprechenden Wellenlängen sich unterscheiden, heben sich die Berichtigungen bei der Bildung der Verhältnisse i/i_v nicht auf.

5.3.2.3 Beschreibung des Versuchsablaufs

Die Messung des Photostromwirkungsgrades einer Flüssigkeit erfolgte jeweils im Anschluß an die Aufnahme der Fowler-Kurve für dieses Medium. Am Monochromator wurde eine Wellenlänge, deren Energie genügend oberhalb der Austrittsarbeit der Photokathode in dem zu untersuchenden Medium lag, fest eingestellt und der Photostrom in Abhängigkeit von der angelegten Feldstärke gemessen. Die Feldstärke wurde zwischen 400 $\frac{V}{cm}$ und 10 000 $\frac{V}{cm}$ variiert. Nach dem Abpumpen der Flüssigkeit wurde erneut die Austrittsarbeit im Vakuum bestimmt. Dann wurde, nach Gl. (5.21), diejenige Wellenlänge ermittelt, bei der die Differenz von Photonenenergie und Austrittsarbeit im Vakuum und Flüssigkeit übereinstimmten. Bei dieser Wellenlänge wurde dann der Photostrom im Vakuum bestimmt. Er war in dem gemessenen Bereich (50 - 400 $\frac{V}{cm}$) unabhängig von der Feldstärke.

5.3.2.4 Auswertung der Meßwerte

Die gefundenen Werte i/i_v wurden als Funktion der Feldstärke aufgetragen. Die Ermittlung der Reichweite der heißen Elektronen erfolgte durch numerische Auswertung von Gl. (5.24). Der b-Parameter der Gauß-Verteilung wurde so lange variiert, bis die gemes-

senen und berechneten i/i_v-Kurven optimal übereinstimmten. Der b-Wert, mit dem die beiden Kurven zur Deckung gebracht werden konnten, wurde als Reichweite der Elektronen der Energie $(E - \Phi)$ in der Flüssigkeit bei der angegebenen Temperatur bezeichnet.

6. MESSERGEBNISSE UND DISKUSSION

6.1 Beweglichkeitsmessungen in Methan-Äthan-Gemischen

Abbildungen 14 und 15 zeigen die Abhängigkeit der Elektronendriftgeschwindigkeit v_D von der elektrischen Feldstärke F in zwei Methan-Äthan-Mischungen und zum Vergleich in reinem Methan und Äthan. Bei kleinen Äthankonzentrationen wächst die Driftgeschwindigkeit v_D proportional mit der elektrischen Feldstärke an, und die Beweglichkeit ist konstant. Bei höheren Feldstärken wird die Beweglichkeit feldstärkeabhängig wie bei reinem Methan, wobei die kritische Feldstärke, d.h. die Feldstärke, bei der v_D nicht mehr proportional zu F ist, mit der Konzentration zunimmt.

Bei kleinen Methankonzentrationen zeigen die Mischungen bezüglich der Elektronendriftgeschwindigkeit dasselbe Verhalten wie reines Äthan, wobei gegenüber diesem die kritische Feldstärke mit abnehmender Äthankonzentration abnimmt.

Abb. 16 zeigt die Abhängigkeit der Elektronenbeweglichkeit von der Zusammensetzung der Mischung bei $T = 111^{o}K$. Wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, wird angenommen, daß sich das Elektron in flüssigem Methan in einem quasifreien Zustand befindet. Die Beweglichkeit resultiert aus der Streuung der Elektronen an den Methanmolekülen [B2]. In Äthan dagegen kann das Exzeßelektron durch einen lokalisierten Zustand beschrieben werden. Die Bewegung vollzieht sich sprungweise von einer Haftstelle zur nächsten, wobei das Elektron thermisch angeregt und in den quasifreien Zustand der Energie V_o gehoben wird.

Die Beweglichkeiten in den Mischungen können durch diese beiden Modelle erklärt werden.

6.1.1 Niedrige Äthan-Konzentrationen

In reinem Methan wird die Elektronenbeweglichkeit durch Streuprozesse bestimmt. Nach Gleichung (2.2) ist die Elektronenbeweglichkeit gegeben durch

$$\mu_{el} = \frac{e}{m} \cdot \frac{\lambda}{v_{th}} = \frac{e}{m} \cdot \tau \qquad (6.1)$$

v_{th}: Thermische Geschwindigkeit der Elektronen
e: Elektronenladung
m: Elektronenmasse
λ: mittlere freie Weglänge
τ: Relaxationszeit

Durch Hinzufügen einer geringen Konzentration von Äthan-Molekülen reduzierte sich die Beweglichkeit, da nun zusätzliche Streuzentren eingebaut wurden. Sind mehrere Streuzentren unabhängig voneinander wirksam, dann ist die resultierende Relaxationszeit τ_{tot} gegeben durch [G 1]

$$\tau_{tot}^{-1} = \sum_j \tau_j^{-1} \qquad (6.2)$$

τ_j: Relaxationszeit für den j-ten Prozeß

Aus Gleichungen (6.1) und (6.2) ergibt sich für den konkreten Fall der Streuung von Elektronen in einer Methan-Äthan-Mischung:

$$\mu_{el}^{-1}(\text{Mix}) = \frac{m}{e} \left(\tau_M^{-1} + \tau_A^{-1} \right) \qquad (6.3)$$

oder

$$\mu_{el}^{-1}(\text{Mix}) = \frac{e}{m} \cdot v_{th} \left(\lambda_M^{-1} + \lambda_A^{-1} \right) \qquad (6.4)$$

λ_M, λ_A: Mittlere freie Weglänge für die Streuung von Elektronen an Methan bzw. Äthan-Molekülen.

Bei kleinen Äthankonzentrationen ist λ_A umgekehrt proportional zur Äthankonzentration. Die Elektronenbeweglichkeit in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Mischung ist dann gegeben durch:

$$\mu_{el}^{-1}(\text{Mix}) = \mu_{el}^{-1}(\text{M}) + \frac{e}{m} v_{th} \cdot \frac{N_A}{\text{const}} \qquad (6.5)$$

N_A: Anzahl der Äthan-Moleküle pro cm^3

Das heißt, μ^{-1} (Mix) wächst linear mit N_A oder dem Molenbruch x_A an, was in der Tat beobachtet wurde (s.Abb. 16b).

Wenn man als Elektronenmasse die Ruhemasse des Elektrons annimmt, ermittelt man für flüssiges Methan bei T = 111°K eine mittlere freie Weglänge von λ_M = 130 Å.

6.1.2 Hohe Äthan-Konzentrationen

Die Bewegung von Elektronen in flüssigem Methan wurde bereits untersucht [S1]. Es ergaben sich Beweglichkeiten von 10^{-3} cm^2 $V^{-1}s^{-1}$ bei 111°K bis zu 0,25 cm $V^{-1}s^{-1}$ bei 200°K. Bei höheren Feldstärken wurde eine Zunahme der Beweglichkeit beobachtet. Die Daten wurden mit dem Modell eines lokalisierten Elektrons analysiert (s. 2.3.2).

Die Elektronenbewegung findet in Sprüngen statt. Die durchschnittliche Höhe der zu überwindenden Barrieren sei E_A. Dann hängt die Beweglichkeit in folgender Weise von Feldstärke F und Temperatur T ab:

$$\frac{\mu(T,F)}{\mu(T,0)} = \frac{2 k_B T}{\Lambda e F} \sinh\left(\frac{\Lambda e F}{2 k_B T}\right) \qquad (6.6)$$

Λ Sprungweite des Elektrons zwischen den Haftstellen

ν Frequenz des Elektrons in der Falle (attempt frequency)

Mit Hilfe von Gleichung (6.6) wurden Werte von Λ in Abhängigkeit von der Temperatur erhalten. Da die Änderung der Driftgeschwindigkeit mit der Feldstärke in den Mischungen mit hoher Äthankonzentration ähnlich wie in reinem Äthan erfolgt, erscheint auch hier das Modell des lokalisierten Elektrons anwendbar. Werte von Λ als Funktion der Äthankonzentration wurden aus den Daten, wie sie Abb.16 als Beispiel zeigt, nach Gleichung (6.6) berechnet. Die Abhängigkeit von Λ von der Äthankonzentration ist in Abb. 17 dargestellt. Die Sprungweite Λ nimmt hier mit abnehmender Äthan-Konzentration zu.

Eine Gleichung, die die Beweglichkeit im gesamten Bereich der Methan-Äthan-Mischungen beschreibt, konnte im Gegensatz zu ersten Ansätzen [S4] nicht gefunden werden. Der in [S4] gefundene phänomenologische Ausdruck

$$\mu = \mu_F \, e^{-\frac{2000}{RT} \cdot X_A} \tag{6.7}$$

mit

$$\mu_F = 400\, X_m + 150\, X_A \tag{6.8}$$

und X_M, X_A Molenbrüche von Methan und Äthan ist bis zu einer Äthankonzentration von etwa 70 Prozent gültig (s. Abb. 16).

6.2 Messungen von V_o in Gemischen

Messungen von V_o in Abhängigkeit von der Zusammensetzung einer Mischung von Kohlenwasserstoffen können als Test für die in Abschnitt 2 beschriebenen Theorien dienen.

6.2.1 Neopentan-n-Hexan

Die Werte von V_o wurden sowohl aus der Verschiebung der Ionisationskurve von TMPD als auch durch Änderung der Austrittsarbeit einer in die Mischung getauchten Zn-Elektrode gemessen. Die Resultate sind in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Mischung in Abb. 18 aufgetragen. Beide Methoden ergaben, daß V_o sich linear mit dem Hexan-Molenbruch ändert.

$$V_o\,(\text{Mix}) = V_{o_{\text{Neop.}}} + 0,45\, X_{\text{n-Hex}} \qquad (6.9)$$

Abb. 19 zeigt die korrigierten Photoionisationskurven von n-Hexan und Neopentan sowie einer Mischung. Man erkennt das vom Lösungsmittel abhängige Einsetzen der Ionisationskurve.

6.2.2 Tetramethylsilan-n-Hexan

V_o wurde aus der Verschiebung der Ionisationskurve von TMPD bestimmt. Die Photoionisationskurve in Tetramethylsilan und n-Hexan sowie einer Mischung zeigt Abb. 19. Für diese Mischungen liegen keine Messungen der Beweglichkeit in Abhängigkeit von der Zusammensetzung vor. Die Meßergebnisse von V_o sind in Abb. 20 dargestellt. Auch in diesem Fall ist V_o in erster Näherung eine lineare Funktion des Molenbruchs:

$$V_o(\text{Mix}) = V_{o_{\text{TMS}}} + 0,17 \cdot X_{\text{n-Hex}} \qquad (6.10)$$

6.2.3 Methan-Äthan

V_o wurde aus der Änderung der Austrittsarbeit einer Gold-Elektrode ermittelt. Die gemessene Austrittsarbeit betrug 4,38-4,41 eV im Vakuum, 4,12 eV in reinem Methan und 4,64 eV in reinem Äthan

bei T = 100 $\pm$ 2 K. Die Beträge der Austrittsarbeit für die Mischungen lagen zwischen diesen Werten. Die Abhängigkeit von V_o von der Zusammensetzung der Mischung ist in Abb. 21 dargestellt.

Die statistisch beste Gerade ist durch

$$V_o(\text{Mix}) = -0,21 + 0,42\, X_{\text{Äthan}} \qquad (6.11)$$

gegeben,mit der die Werte noch verträglich sind.

6.3 Messungen von V_o in reinen Flüssigkeiten

6.3.1 V_o in reinen Kohlenwasserstoffen

Neben den im Zusammenhang mit den Mischungen durchgeführten V_o-Messungen an reinem Neopentan, n-Hexan, Tetramethylsilan, Methan und Äthan wurden für Methan und Äthan außerdem die Abhängigkeit von V_o von der Temperatur untersucht. V_o wurde bestimmt aus der Verschiebung der Austrittsarbeit einer Zink-Kathode.

Der Temperaturbereich, in dem die verflüssigten Gase untersucht wurden, reichte vom Schmelzpunkt bis zu einer Temperatur, bei dem die Substanz einen Dampfdruck von etwa 800 Torr hatte. Für höhere Drücke und damit höhere Temperaturen war die Photozelle nicht konstruiert. Für Methan erstreckte sich der untersuchte Bereich von 90,7°K bis 115°K, für Äthan von 100 bis 156°K. In diesen Temperaturbereichen nimmt bei beiden Substanzen V_o mit steigender Temperatur ab. Für Methan reichten die Werte von -0,08 eV bei 90°K bis -0,25 eV bei 115°K, für Äthan wurde + 0,22 bei 100°K und + 0,08 bei 156°K gemessen. In Tabelle 6 sind die V_o-Werte von Methan und Äthan und die daraus mit Hilfe der SJC-Theorie [S2] ermittelten Streulängen der Moleküle zusammengefaßt. (S.77)

In einer vorläufigen Mitteilung war im Zusammenhang mit der vermuteten Korrelation von μ_{el} und V_o für V_o in Methan -0,03 eV bei $T = 93^oK$ als Wert anfänglich berichtet worden [T1]. Dieser Wert beruhte jedoch auf einer ungenauen Auswertung der Meßpunkte durch das Computer-Programm. Der verbesserte Wert für V_o lautet bei dieser Temperatur -0,12 eV. Abb. 22 zeigt die Temperaturabhängigkeit von V_o in flüssigem Methan, Abb. 23 in flüssigem Äthan. Die Fowler-Diagramme für die reinen Substanzen sind in Abb. 24 und 25 dargestellt.

Die mit den Au-Elektroden erhaltenen V_o-Werte liegen etwas unter den Werten, die mit den Zn-Elektrode gemessen wurden. Beide Meßreihen weichen jedoch erheblich von den Daten von Noda et al. ab [N2]. Eine genaue Inspektion der von diesen Autoren publizierten Fowler-Diagramme ergab jedoch, daß die Photoströme im flüssigen Methan sehr viel kleiner waren als im Vakuum, im Gegensatz zu den hier durchgeführten Messungen. Dieser Effekt kann durch Verunreinigungen an der Elektrodenoberfläche bedingt sein, da ein ähnliches Verhalten hier in verunreinigtem Argon gefunden wurde.

Für die Temperaturabhängigkeit von V_o in flüssigem Methan und Äthan ergibt sich mit guter Näherung ein linearer Abfall von V_o mit steigender Temperatur in dem untersuchten Temperaturbereich. Dieses Verhalten läßt sich nach [H4] durch eine Gleichung der Form

$$V_o(T) = V_o(T_o) + \alpha(T - T_o) \qquad (6.12)$$

beschreiben. T_o bezeichnet die Temperatur des Schmelzpunktes von Methan bzw. Äthan.

Aus der Regressionsgeraden bestimmt man für Methan $\alpha = -0,0036\ eV \cdot K^{-1}$, und für Äthan $\alpha = -0,0024\ eV \cdot K^{-1}$ in dem jeweils angegebenen Temperaturbereich.

Der α-Wert von Methan ist wesentlich größer als der von Äthan und übertrifft auch alle bisher bei anderen Kohlenwasserstoffen gewonnenen Werte, die nach [H4] zwischen -0,0005 und -0,0024 eV · K^{-1} liegen. Dieser große α-Wert kann nicht allein auf Dichte-Änderungen zurückgeführt werden. Beschreibt man etwa die Dichteänderung von flüssigem Methan und Äthan in dem gemessenen Bereich durch eine (6.12) analoge Gleichung (was nach [G2] möglich ist)

$$\varrho(T) = \varrho(T_o) + \beta (T - T_o) \qquad (6.13)$$

so erhält man für Methan $\beta = 0,00116$ g $ml^{-1}K^{-1}$ und für Äthan $\beta = 0,0010$ g $ml^{-1}K^{-1}$, also ein Verhältnis von 1 : 1,16 gegenüber einem Verhältnis von 1 : 1,5 für die α-Werte der beiden Kohlenwasserstoffe. Die Temperaturänderung von V_o ist daher bei Methan nicht allein auf Dichteänderungen zurückzuführen.

6.3.2 V_o in Edelgasen, Stickstoff und Wasserstoff

Neben den Kohlenwasserstoffen Methan und Äthan wurden die V_o-Werte von Neon, Argon, Krypton und Xenon sowie Stickstoff und Wasserstoff untersucht. Zur Berechnung von V_o in den flüssigen Edelgasen hatten Springett, Jortner und Cohen die Wigner-Seitz-Methode aus der Festkörperphysik angewandt (s. Abschnitt 2.2.2). Die von ihnen ausgeführten Berechnungen von V_o waren nur zum Teil experimentell gestützt. Daher erschien die direkte Messung von V_o in diesen Flüssigkeiten besonders interessant. Es wurde - soweit möglich - auch die Temperaturabhängigkeit von V_o untersucht. Das ist jedoch für Edelgase nur in einem sehr kleinen Temperaturintervall von wenigen K möglich. Mit den in 5.3.1.4.2 erörterten Fehlergrenzen und der geringen Änderung von V_o kann somit die Aussage über die Temperaturabhängigkeit von V_o nur eine qualitative Tendenz ausdrücken. Die Werte von V_o für die verschiedenen Edelgase

sowie Stickstoff sind in Tabelle 5 aufgeführt. Für den V_o-Wert von flüssigem Wasserstoff konnte nur ein unterer Grenzwert abgeschätzt werden, da die Energie der Xenonlampe nicht ausreichte, um photoelektrische Elektronen in diese Flüssigkeit zu injizieren.

Aus den Werten für V_o wurden mit Hilfe der Springett-Jortner-Cohen-Theorie (Abschnitt 2.2.2) Werte der Streuradien für die Atome bzw. Moleküle berechnet. Die Ergebnisse dieser Rechnung sind in Tabelle 8 dargestellt (S.80).

Die Abbildungen 26 bis 30 zeigen je ein Fowler-Diagramm für diese Flüssigkeiten und das Fowler-Diagramm derselben Elektrode in Vakuum. Man beobachtet in allen Flüssigkeiten, daß V_o mit zunehmender Temperatur abnimmt, ausgenommen Xenon, wo V_o die umgekehrte Temperaturabhängigkeit zeigt.

Tabelle 5: V_o-Werte

Flüssigkeit	T[K]	V_o [eV]
Neon	25	$0,67 \pm 0,05$
Argon	84	$-0,20 \pm 0,02$
"	87,5	$-0,21 \pm 0,02$
Krypton	116	$-0,40 \pm 0,05$
"	123	$-0,45 \pm 0,05$
Xenon	161	$-0,67 \pm 0,05$
"	165	$-0,61 \pm 0,05$
Stickstoff	76	$+0,05 \pm 0,03$
Wasserstoff	15	$> 2,0$

6.4 Theorien zu V_o-Vergleich mit eigenen Meßwerten

6.4.1 Theoretische Beschreibung der V_o-Werte von Mischungen

Auch die V_o-Werte in Mischungen können mit dem Wigner-Seitz-Modell beschrieben werden. Nach einem Vorschlag von Brown und Davis [B5] wird die Mischung so behandelt, als bestünde sie aus einer einheitlichen Substanz, deren Parameter auf folgende Weise ermittelt werden:

$$\frac{1}{\varrho_{oM}} = \frac{X_1}{\varrho_{o1}} + \frac{X_2}{\varrho_{o2}} \qquad (6.14)$$

ϱ_o: Zahlendichte

X_i: Molenbruch der i-ten Mischungskomponente

Analog definiert man die Streulänge a_M der Moleküls der Mischung aus den entsprechenden Größen der Komponenten:

$$\frac{4}{3}\pi a_M^3 = X_1 \frac{4}{3}\pi a_1^3 + X_2 \frac{4}{3}\pi a_2^3 \qquad (6.15)$$

a_i ist dabei der Elektronen-Streuradius eines Moleküls der Mischungskomponente i. Die Polarisierbarkeit der Mischung α_M definiert man entsprechend:

$$\alpha_M = X_1 \alpha_1 + X_2 \alpha_2 \qquad (6.16)$$

α_i: Polarisierbarkeit der Mischungskomponenten

Durch Berechnung von ϱ_{oM}, a_M, α_M der Mischungen aus den vorangehenden Gleichungen kann man mit der Wigner-Seitz-Methode Werte von V_o in Abhängigkeit vom Molenbruch der einen Mischungskomponente berechnen. Die Werte von a_i werden aus

den experimentellen Daten von V_o der reinen Flüssigkeiten mit Hilfe von Gleichung (2.23) bestimmt. An Hand der Abb. 31 sieht man, daß dieses Modell die Meßwerte von V_o in den Mischungen mit guter Näherung wiedergibt. Tabelle 6 zeigt die nach Gleichung (2.23) berechneten Streulängen der Methan-Äthan-Mischungen.

Tabelle 6

Methan-Äthan-Mischungen, $100 \pm 2^{\circ}K$, Au-Elektrode
(die Werte wurden aus der Abb. 21 interpoliert)

	100% CH_4	70% CH_4 30% C_2H_6	70% C_2H_6 30% CH_4	100% C_2H_6
ϱ [g cm^{-3}]	0,427	0,489	0,527	0,634
ϱ_o [cm^{-3}]	$1,603 \cdot 10^{22}$	$1,486 \cdot 10^{22}$	$1,345 \cdot 10^{22}$	$1,27 \cdot 10^{22}$
$r_s \cdot 10^8$ [cm]	2,46	2,523	2,602	2,659
$\alpha \cdot 10^{25}$ [cm^3]	26,0	31,31	39,09	44,7
$V_{o_{gem}}$	-0,26	-0,1	0,00	+0,19
$-U_P$ [eV]	2,889	3,108	3,384	3,516
T[eV]	2,639	3,008	3,448	3,706
k_o [cm^{-1}]	$0,827 \cdot 10^8$	$0,883 \cdot 10^8$	$0,945 \cdot 10^8$	$0,980 \cdot 10^8$
a_{exp} [cm]	$1,113 \cdot 10^{-8}$	$1,222 \cdot 10^{-8}$	$1,349 \cdot 10^{-8}$	$1,431 \cdot 10^{-8}$
a_{theo} [cm]	$1,113 \cdot 10^{-8}$	$1,226 \cdot 10^{-8}$	$1,351 \cdot 10^{-8}$	$1,431 \cdot 10^{-8}$

6.4.2 Theoretische Auswertung der V_o-Werte in reinen Flüssigkeiten

6.4.2.1 Kohlenwasserstoffe

Die experimentell ermittelten V_o-Werte für Methan und Äthan können auch hier unter Anwendung von Gleichung (2.23) zur Berechnung der Streulängen dieser Moleküle gegenüber niederenergetischen Elektronen verwendet werden. Tabelle 7 zeigt die berechneten Werte. Der Wert für a wurde aus dem V_o-Wert bei einer bestimmten Temperatur ermittelt, dann wurde mit diesem Wert für a, ebenfalls unter Anwendung von Gleichung (2.23) auf die V_o-Werte bei anderen Temperaturen zurückgerechnet und diese mit den gemessenen Werten für V_o verglichen. Die Streulänge a selbst ist nach [S2] temperaturunabhängig. Die auf diese Weise berechneten V_o-Werte stimmen relativ gut mit den experimentell ermittelten überein.

6.4.2.2 Edelgase, Stickstoff und Wasserstoff

Auch für diese Flüssigkeiten wurden aus den V_o-Werten nach Gleichung (2.23) die Streulängen ihrer Atome bzw. Moleküle berechnet. Tabelle 8 zeigt die Ergebnisse.

Die aus den Experimenten berechneten Streulängen des Elektronen-abstoßenden Hartree-Fock-Potentials sind ein Maß für die Radien der Atome bzw. Moleküle der untersuchten Substanz. In Tabelle 8 wurden diese Streulängen verglichen mit den in der Literatur befindlichen Daten der Atom- bzw. Molekülradien. Bei den Edelgasen zeigt sich eine gute Übereinstimmung der verglichenen bei Stickstoff und Wasserstoff wichen die Werte erheblich voneinander ab.

Tabelle 7

Auswertung der gemessenen Temperaturabhängigkeit von V_o in Methan und Äthan nach der SJC-Theorie [S2]. Die experimentellen Werte für V_o wurden aus Abb.22 und 23 interpoliert

Flüssigkeit	Temp. [°K]	$\rho[\frac{g}{cm^3}]$	r_s[Å]	$\alpha \cdot 10^{25}$ [cm^3]	$-U_P$[eV]	$k_o \cdot [A^{-1}]$	T[eV]	V_o berech.	V_o gemess.	a
Methan	93	0,449	2,418	26,0	3,252	0,900	3,088	- 0,16	- 0,12	
	103	0,436	2,442	26,0	3,137	0,880	2,951	- 0,19	- 0,16	
	112	0,424	2,475	26,0	2,977	0,852	2,767	-	- 0,2	1,152
Äthan	93	0,653	2,633	44,7	3,666	1,025	4,001	+ 0,34	+ 0,24	
	113	0,631	2,663		3,518	0,994	3,771	+ 0,25	+ 0,19	
	133	0,608	2,695		3,369	0,963	3,539	+ 0,17	+ 0,14	
	153	0,525	2,730		3,214	0,932	3,039	-	+ 0,095	1,447

Tabelle 8
V_o-Werte für flüssiges Neon, Argon, Krypton und Xenon sowie flüssigen Stickstoff und Wasserstoff

Flüssigkeit	Temp. [°K]	$\rho[\frac{g}{cm^3}]$	$\rho_o[\frac{10^{-22}}{cm^3}]$	r_s[Å]	$\alpha \cdot 10^{25}$ [cm^3]	$-U_P$[eV]	T[eV]	V_o[eV]	$10^{-8} k_o$ [cm^{-1}]	a_{exp}[Å]	a_{theor}[Å]
Neon	25	1,248	3,723	1,86	3,964	1,366	2,04	$0,67 \pm 0,05$	0,732	0,58	0,71
Argon	84	1,423	2,145	2,23	16,28	2,725	2,53	$-0,2 \pm 0,02$	0,815	0,92	0,98
	87,5	1,401	2,112	2,24		2,681	2,47	$-0,21 \pm 0,02$	0,805		
Krypton	116	2,441	1,754	2,38	24,57	3,106	2,71	$-0,40 \pm 0,05$	0,843	1,07	1,12
	123	2,390	1,717	2,40		3,010	2,56	$-0,45 \pm 0,05$	0,819	(1,06)	
Xenon	161	2,970	1,362	2,59	39,97	3,510	2,84	$-0,67 \pm 0,05$	0,863	1,26	1,31
	165	2,950	1,353	2,60		3,459	2,85	$-0,61 \pm 0,05$	0,865	(1,27)	
Stickstoff	76	0,808	1,737	2,39	17,6	2,259	2,31	$+0,05 \pm 0,03$	0,779	1,01	1,92
Wasserstoff	15	0,071	2,121	2,24	7,9	1,369	3,37	2,0	0,94	1-1,1	1,48

Werte für die Dichte aus: [C2], [J2]

Polarisierbarkeit α aus: [L3]

Werte für a(theor.): [H8], [L3]

6.5 Die Relation zwischen μ_{el} und V_o

6.5.1 Kohlenwasserstoff-Gemische

Von Schiller [S5] und Kestner und Jortner [K1] sind theoretische Vorstellungen entwickelt worden, in denen μ_{el} und V_o als voneinander abhängig angesehen werden. Die grundlegenden Gleichungen sind in Abschnitt 2.3.2.1 und 2.3.2.3 dargestellt worden, und hier soll nun für die Mischungen Hexan-Neopentan und Methan-Äthan untersucht werden, ob der im Schiller-Modell durch Gleichung (2.38) oder im Kestner-Jortner-Modell durch Gleichung (2.44) gegebene Zusammenhang bei entsprechender Wahl der Parameter hergestellt werden kann. Für Neopentan-n-Hexan wurden die erforderlichen Beweglichkeitswerte der Veröffentlichung [M1] entnommen. Für die Methan-Äthan-Mischungen waren die Beweglichkeitswerte von eigenen Messungen bekannt (s. Abschnitt 6.1 und [S4]).

Die nach dem Schiller-Modell zu erwartende Abhängigkeit von μ_{el} und V_o bei Neopentan-n-Hexan ist in Abb. 18 eingezeichnet. Die Haftstellentiefe wurde zu $E_t = -0,25$ eV angenommen und $\mu_F = 90\ cm^2 V^{-1} s^{-1}$. Es ergab sich keine Übereinstimmung mit den gemessenen Werten.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit hat Schiller, unter Benutzung eigener V_o-Werte, mit $E_t = -0,28$ eV und $\mu_F = 65\ cm^2 V^{-1} s^{-1}$ eine etwas bessere Anpassung erhalten [N1]. Allerdings weicht der von ihm gemessene V_o-Wert für Neopentan $V_o = -0,6$ eV erheblich von den Werten anderer Autoren ([H12]: $V_o = -0,35$ eV) ab.

Die Annahme einer einheitlichen Beweglichkeit $\mu_F = 65\ cm^2 V^{-1} s^{-1}$ für Neopentan und n-Hexan ist ebenfalls fragwürdig. Allen et al. [A1] und Warman [W1] haben unterschiedliche μ_F-Werte für diese Flüssigkeiten postuliert.

Auch die Kestner-Jortner-Theorie lieferte keine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten (s. Abb. 21). Es wurde $\mu_F = 100\ cm^2V^{-1}s^{-1}$ $\mu_o = 0,1\ cm^2V^{-2}s^{-1}$, $E_t = -0,27$ eV und $\hbar\omega = 0,26$ eV angenommen.

Schiller wendete auch das Kestner-Jortner-Modell auf seine Werte an und erhielt mit $E_t = -0,17$ eV, $\hbar\omega = 0,26$ eV, $\mu_F = 65\ cm^2V^{-1}s^{-1}$ und $\mu_o = 4 \cdot 10^{-2}\ cm^2V^{-1}s^{-1}$ eine etwas bessere Übereinstimmung zwischen der theoretischen und experimentellen Abhängigkeit von μ_{el} und V_o.

Neueste Messungen von Freeman et al. haben andere Aspekte des Kestner-Jortner-Modells nicht bestätigt [D4].

Auch im Falle der Methan-Äthan-Mischungen wurde der Versuch unternommen, die Daten durch das Gleichgewichtsmodell nach Schiller oder die Theorie des effektiven Mediums nach Kestner-Jortner zu erklären. E_t wurde aus dem Arrhenius-Diagramm für Äthan und Methan zu 0,06 resp. -0,007 eV gewählt, für die Mischungen wurde E_t entsprechend der Zusammensetzung gewichtet, wie es von Davis und Miarbeitern [M1] vorgeschlagen wurde:

$$E_{t\,Mix} = X_M E_{tM} + X_A E_{tA} \tag{6.17}$$

Ebenso wird verfahren bei der Bestimmung von μ_F, der Beweglichkeit der Elektronen im freien Zustand sowie des Fluktuationsparameters $\sigma^2 = k_B T^2 C_v$.

$$\mu_{F\,Mix} = \mu_{FM} X_M + \mu_{FA} X_A \tag{6.18}$$

$$\sigma_{Mix} = \sigma_M X_M + \sigma_A X_A \tag{6.19}$$

σ_{Methan} wurde berechnet zu 0,0221 eV (für T = 100 K), $\sigma_{\text{Äthan}}$ zu 0,0291 eV (für T = 100 K).

In Methan bewegt sich das Elektron im quasifreien Zustand, daher ist $\mu_F = 400\ \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Für Äthan wurde aus dem Arrhenius-Diagramm durch Extrapolation nach $\frac{1}{T} = 0$ $\mu_F = 150\ \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ermittelt.

Die Berechnungen von V_o als Funktion von μ_{el} nach dem Schiller-Modell sind in Abb. 21 wiedergegeben. E_t wurde nach Gleichung (6.17) und $\sigma = (kT^2 C_V)^{1/2}$ für die Mischungen nach Gleichung (6.19) berechnet. μ_F wurde nach Gleichung (6.18) als eine Funktion der Zusammensetzung der Mischung ermittelt und nicht konstant gehalten wie in den Neopentan-Hexan-Mischungen.

Auch in diesem Falle konnte keine befriedigende Übereinstimmung von theoretischer und experimenteller Abhängigkeit festgestellt werden. Die im Vergleich zu den Neopentan-Hexan-Mischungen noch größere Abweichung, insbesondere das späte Abknicken der Kurven auf negative V_o-Werte, ist durch den für Methan-Äthan-Mischungen wesentlich kleineren Fluktuationsparameter σ bedingt.

Berechnungen nach dem Kestner-Jortner-Modell wurden mit folgenden Parametern durchgeführt: $\mu_F = 400\ \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, $\mu_o = 2 \cdot 10^{-3}\ \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, $\gamma = \sigma$ wurde als Funktion der Zusammensetzung nach Gleichung (6.19) bestimmt, E_t wurde konstant gehalten zu $E_t = +0,05$ eV. Das Ergebnis ist in Abb. 21 eingetragen.

Es zeigt sich deutlich, daß mit diesen physikalisch sinnvollen Parametern keine Übereinstimmung mit dem Experiment zu erzielen ist. Die Möglichkeit, daß mit den Modellen von Schiller und Kestner-Jortner eine Anpassung an die Meßwerte vollzogen werden kann, ist nicht von der Hand zu weisen. Jedoch dürften die dann erforderlichen Parameter für E_t und σ bzw. γ physikalisch unrealistisch ausfallen.

6.5.2 Reine Kohlenwasserstoffe

Bei reinen Kohlenwasserstoffen bietet der Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Exzeßelektronenbeweglichkeit mit der Temperaturabhängigkeit von V_o die Möglichkeit, Zusammenhänge zwischen beiden Größen zu untersuchen. Für flüssiges Methan wurde $\mu_{el}(T)$ von Bakale und Schmidt [B2] gemessen, $V_o(T)$ in der vorliegenden Arbeit untersucht. Die Elektronenbeweglichkeit nimmt mit steigender Temperatur ab von (500 ± 50) $cm^2V^{-1}s^{-1}$ bei $T = 90^oK$ auf (400 ± 50) $cm^2V^{-1}s^{-1}$ bei 111^oK. Die Energie des leitenden Zustandes (Boden des Leitungsbandes) sinkt im selben Temperaturintervall von -0,1 eV auf -0,2 eV (vgl. Abb. 22). Hier könnte ein Zusammenhang derart vermutet werden, daß für quasifreie Elektronen mit abnehmendem V_o auch μ_{el} abnimmt. Die Untersuchungen an Neopentan ($\mu_{el} = 70$ $cm^2V^{-1}s^{-1}$, $V_o = -0,35$ eV [H2]) und Tetramethylsilan ($\mu_{el} = 90$ $cm^2V^{-1}s^{-1}$, $V_o = -0,6$ eV [H2]) deuten in diese Richtung. Auch für flüssiges Äthan sind $\mu_{el}(T)$ gemessen worden [S1]. Die Beweglichkeit nimmt mit steigender Temperatur stark zu von $2 \cdot 10^{-3}$ $cm^2V^{-1}s^{-1}$ bei 110^oK auf 0,85 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ bei 200^oK. V_o nimmt im selben Temperaturbereich von + 0,22 auf 0,08eV ab.

Die Elektronenbewegung in flüssigem Äthan ist durch Haftstellen bestimmt. Der von Holroyd empirisch ermittelte Zusammenhang zwischen V_o und μ_{el}

$$\mu_{el} = A(T)\, e^{-B \cdot V_o(T)} \qquad (6.20)$$

läßt sich auf die Äthan-Daten im Temperaturbereich von 100 - 160^oK anpassen mit einem leicht temperaturabhängigen A ($1 < A < 2$) und $B = 33$. A müßte dann als die Beweglichkeit des Elektrons im quasifreien Zustand gedeutet werden. Dieser Wert ist erheblich kleiner als der Wert von 150 $cm^2\ V^{-1}s^{-1}$, der aus der Extrapolation des Arrhenius-Diagramms der Elektronenbeweglichkeit erhalten wurde.

Weitere Untersuchungen zur Elektronenbeweglichkeit in Äthan sind notwendig, um die Bedeutung von V_o für den Transportprozeß zu erhalten.

6.5.3 Edelgase, Wasserstoff, Stickstoff

Vergleiche der Temperaturabhängigkeit von V_o mit der von μ_{el} sind für diese Flüssigkeiten nur beschränkt möglich. Für Argon und Xenon wurden die Beweglichkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur über einen größeren Bereich gemessen [S9], [K2]; in beiden Fällen nimmt μ_{el} in den Temperaturbereichen, in denen in dieser Arbeit an diesen Substanzen V_o bestimmt wurde, ab.

Auch für Krypton zeigen die Untersuchungen, daß bei steigenden Temperaturen die Beweglichkeit abnimmt [M2], [P1]. Im Rahmen der Fehlergrenzen zeigen die V_o-Werte den gleichen Trend, vielleicht mit Ausnahme von Xenon.

Die Beweglichkeiten negativer Ladungsträger in Neon, Stickstoff und Wasserstoff (s. Tabelle 9, S. 86) sind sehr viel kleiner als 1 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$. Die V_o-Werte sind positiv. Für die Lokalisierung von Elektronen wurde von Springett et al. [S2] eine Ungleichung abgeleitet (s. Abschnitt 2, Gl. (2,31)), die V_o und andere physikalische Eigenschaften der Flüssigkeit enthält. Die folgende Tabelle gibt die mit den gemessenen V_o-Werten erhaltenen Ergebnisse wieder. In Wasserstoff und Neon scheint das Elektron ebenso wie im Helium in einer Blase lokalisiert zu sein, und die niedrige Beweglichkeit ist durch die Bewegung dieser Blase bedingt. Bei flüssigem Stickstoff ist die permanente Lokalisierung nicht gegeben. Das Elektron ist wahrscheinlich nur zeitweilig in Haftstellen lokalisiert und bewegt sich durch Sprünge oder durch Übergang ins Leitungsband.

Tabelle 9:

Lokalisierungskriterium für Neon, Wasserstoff und Stickstoff

Flüssigkeit	T[K]	V_o[eV].	$\gamma[\frac{dyn}{cm}]$	$\frac{4\pi ß\gamma}{V_o^2}$	$/^{u}_{el}$	
Neon	25	+ 0,68	5,5	$0,647 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	(a)
Stickstoff	78	+ 0,05	8,72	10,431	$1,5 \cdot 10^{-3}$	(b)
Wasserstoff	15	+ 2,0	2,82	$0,211 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	(c)

γ: Oberflächenspannung der Flüssigkeit, Werte aus [J2]

$$ß = \frac{\hbar^2}{2m_{el}} = 6,11 \cdot 10^{-28} \left[\frac{erg^2 sec^2}{}\right]$$

Lokalisierungskriterium: $\frac{4\pi ß\gamma}{V_o^2} < 0.047$

Literatur:

(Beweglichkeiten)

a R.J.Loveland, P.G.LeComber, W.E.Spear, Physics Letters 39A, 225 (1972)

b R.J.Loveland, P.G.LeComber, W.E.Spear, Phys.Rev. 613, 3121 (1972)

c B.Halpern, R.Gomer, J.Chem.Phys. 51, 1031 (1969)

6.6 Bestimmung der Reichweite von Elektronen in unpolaren Flüssigkeiten

6.6.1 Kohlenwasserstoffe

Die in Abschnitt 5.3.2 beschriebenen Versuche wurden für Methan, Äthan und Methan-Äthan-Mischungen durchgeführt. Die Auswertung erfolgte nach den in [H3] entwickelten, eindimensionalen Onsager-Theorie, die unabhängig auch von Haberkorn und Michel-Beyerle [H5] sowie von Blossey [B7] für die Photoleitung in amorphen Halbleitern abgeleitet wurde.

Abb. 13 zeigt den Verlauf des Potentials in Kathodennähe nach Gleichung (5.23a) für ein angelegtes Feld von 10^4 V cm^{-1}. Bei dieser Feldstärke liegt das Potentialmaximum, bei dem das Elektron in den Einflußbereich des äußeren Feldes gelangt, bei 190 Å.

Bei einer Feldstärke von 400 V cm^{-1} wird dieser Punkt erst bei 950 Å Entfernung von der Kathode erreicht. Diese Werte gelten für Vakuum. Bei einer dielektrischen Flüssigkeit der Dielektrizitätskonstanten ε erniedrigen sie sich um den Faktor $\varepsilon^{-1/2}$, so daß für Methan das Potentialmaximum bei 150 Å für 10^4 V cm^{-1} bzw. 735 Å bei 400 V cm^{-1} liegt, für Äthan kommt man auf 130 bzw. 705 Å.

Abb. 32 zeigt die gemessenen und berechneten Werte des Photostromwirkungsgrades in reinem Methan und Äthan sowie Mischungen dieser Flüssigkeiten für ähnliche Temperaturen und Elektronenenergien. Die durchgehenden Linien wurden mit den angegebenen b-Werten nach Gleichung (5.24) berechnet, die eingezeichneten Punkte gemessen. Es ist eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment festzustellen. Abb. 33 zeigt die Abhängigkeit von b von der Temperatur in Methan und Äthan.

Abb. 34 zeigt die Variation von b mit der Elektronenenergie. Es ist zunächst eine Zunahme von b mit der Temperatur als auch mit der Energie der Photoelektronen festzustellen.

Während die Energieabhängigkeit verständlich ist, wird die Temperaturabhängigkeit durch zwei Effekte beeinflußt: 1. Die Dichte nimmt mit steigender Temperatur ab, d.h. die Energieverlustrate nimmt ebenfalls ab, und 2. die Dielektrizitätskonstante nimmt mit steigender Temperatur ab, d.h. die Entkommwahrscheinlichkeit (s.Abschnitt 5.3.2) sinkt. Offensichtlich ist der Einfluß der Dichteänderung stärker, so daß b mit steigender Temperatur anwächst.

Abb. 35 zeigt den b-Parameter in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis Methan-Äthan. Schon bei geringen Äthan-Konzentrationen sinkt der b-Wert stark ab. Bereits bei 30 Prozent Äthan-Gehalt der Mischung hat der b-Wert die Größenordnung von reinem Äthan erreicht. Äthan ist also ein sehr viel effektiveres Medium zur Thermalisierung heißer Elektronen als Methan.

Eine ähnliche Abhängigkeit der Elektronen-Reichweite von der Molekülstruktur wurde auch aus der Analyse der durch γ-Strahlung in unpolaren Flüssigkeiten induzierten Ionisationsströme erhalten [H7].

6.6.2 Edelgase und Stickstoff

Dieselben Messungen wie in Methan und Äthan wurden für die flüssigen Edelgase durchgeführt. Hier mußten die Messungen bei verschiedenen Temperaturen erfolgen. Die Elektronenenergie wurde etwa konstant gehalten. Abb. 36 zeigt die Resultate. Im Unterschied zu den Kohlenwasserstoffen Methan und Äthan führte die in [H3] entwickelte Theorie nicht zum Erfolg. Die Meßpunkte waren nicht durch Wahl eines b-Wertes an Gleichung (5.23a) anzupassen. Die Edelgase zeigen im Bereich kleiner Feldstärken (bis etwa 1 kV cm^{-1}) einen

sehr schnellen Anstieg von $\frac{i}{i_v}$, während im Bereich von 1 kV cm^{-1} bis 8 kV cm^{-1} der Photostromwirkungsgrad in sehr geringem Maße anwächst. Ein solches Verhalten ist mit Gleichung (5.23a) nicht zu erreichen, wenn nur ein Parameter variiert wird. Es wurde auch versucht, die gemessenen Punkte durch Wahl einer anderen Verteilung $D(x_o)$ an Gleichung (5.23a) anzupassen, etwa mit einer Exponentialverteilung $A \cdot \exp(-x_o/b)$. Auch hier ergab sich keine Anpassung. Daher können zur Reichweite von Photoelektronen in Edelgasen und Stickstoff keine Angaben gemacht werden.

7. ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden in der vorliegenden Arbeit experimentelle Untersuchungen zur Elektronenbeweglichkeit und zur Energie des leitenden Zustandes in unpolaren Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen durchgeführt.

1.) Die Beweglichkeit von Überschußelektronen in flüssigen Gemischen von Methan und Äthan bei 111°K wurde als Funktion der Zusammensetzung und der elektrischen Feldstärke gemessen. In reinem Methan ist die Elektronenbeweglichkeit bei dieser Temperatur 400 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$, in reinem Äthan $1,8 \cdot 10^{-3}$ $cm^2 V^{-1} s^{-1}$.

Bei niedrigen Äthankonzentrationen bewegen sich die Überschußelektronen im quasifreien Zustand der Flüssigkeit. Streuprozesse an den Äthanmolekülen limitieren die Beweglichkeit. Bei hohen Äthankonzentrationen wird der Elektronentransport als Sprungprozeß zwischen lokalisierten Elektronenzuständen beschrieben. Der Übergang zwischen beiden Zuständen erfolgt allmählich mit zunehmender Äthankonzentration.

2.) Mit Hilfe des Photoeffektes an einer Metallelektrode oder der Verschiebung der Ionisationsenergie von TMPD wurde die Energie V_o des elektronischen Leitungsniveaus in verschiedenen Flüssigkeiten bestimmt. Es ergaben sich für Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes der untersuchten Substanz folgende Werte:

Flüssigkeit	T[K]	V_o[eV]
Neon	25	$+ 0,67 \pm 0,05$
Argon	84	$- 0,20 \pm 0,02$
Krypton	116	$- 0,40 \pm 0,05$
Xenon	161	$- 0,67 \pm 0,05$

Flüssigkeit	T[K]	V_o[eV]
Wasserstoff	15	$> +2,0$
Stickstoff	76	$+0,05 \pm 0,03$
Methan	93	$-0,12$
Äthan	100	$+0,22$

3.) Die Temperaturabhängigkeit von V_o wurde für flüssiges Methan, Äthan, Argon, Krypton und Xenon untersucht. Mit der Annahme bei Xenon nimmt V_o mit steigender Temperatur ab; bei Xenon wurde eine geringe Zunahme von V_o mit der Temperatur beobachtet.

4.) Die gemessenen V_o-Werte wurden mit der von Springett, Jortner und Cohen für unpolare Flüssigkeiten modifizierten Wigner-Seitz-Methode analysiert und die Streulängen der Atome bzw. Moleküle erhalten. Für die Mischungen Neopentan/n-Hexan und Tetramethylsilan/n-Hexan gibt diese Theorie auch die V_o-Werte als Funktion der Zusammensetzung wieder, während bei den Methan-Äthan-Mischungen geringe Abweichungen auftraten.

5.) Die von verschiedenen Autoren postulierten Zusammenhänge zwischen V_o und μ_{el} konnten für die Mischungen Methan/Äthan und Neopentan/n-Hexan nicht bestätigt werden.

6.) Die Analyse der Photoströme als Funktion der elektrischen Feldstärke mit Hilfe der eindimensionalen Onsager-Theorie ergab Werte für die Reichweite niederenergetischer Elektronen in diesen Flüssigkeiten. Es wurde die gleiche starke Abhängigkeit von der Molekülstruktur gefunden wie schon bei der Analyse von γ-Strahlen-induzierten Ionisationsstrommessungen.

LITERATUR

[A1] A.O.Allen, R.A.Holroyd, J. Phys. Chem. 78, 796 (1974)

[A2] I.Adamczewski, "Ionization, Conductivity and Breakdown in Dielectric Liquids", Taylor and Francis, London (1969)

[B1] a) D.A.G.Bruggeman, Ann.Phys. 24, 636 (1935)
b) R.Landauer, J.Appl.Phys. 23, 779 (1952)

[B2] G.Bakale, W.F.Schmidt, Z.Naturforsch.28a, 511 (1973)

[B3] M.Born, Z.Physik 1, 45 (1920)

[B4] G.Briegleb, J.Czekalla, Z.Elektrochem. 63, 6 (1959)

[B5] A.M.Brodskij, Yu.Ya.Gurevich, Soviet Physics JETP 27, 114 (1968)

[B6] R.G.Brown, H.T.Davis: Chem.Phys.Lett. 27, 78 (1974)

[B7] D.F.Blossey, Phys.Rev. B 9, 5183 (1974)

[B8] B.G.Bagley, Solid State Commun. 8, 345 (1970)

[C1] M.H.Cohen, J.Lekner, Phys.Rev. 158, 305 (1967)

[C2] G.A.Cook (Hrsg.) "Argon, Helium and the Rare Gases" Band 1, Interscience Publishers, New York-London 1961

[D1] H.T.Davis, L.D.Schmidt, R.M.Minday, Chem.Phys.Lett. 13, 413 (1972)

[D2] H.T.Davis, L.D.Schmidt, R.G.Brown, S.393 in J.Jortner, R.Kestner (Herausgeber), "Electrons in fluids", Colloque Weyl III, Kibbuz Hamita, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York (1973)

[D3] H.T.Davis, priv. Mitteilung (1973)

[D4] J.P.Dodelet, K.Shinsaka, J.R.Freeman, J.Chem.Physics 63, 2765 (1975)

[E1] A.L.Efros, Soviet Physics Solid State 9, 901 (1967)

[F1] R.Forster, Nature 183, 1253 (1950)

[F2] R.H.Fowler, Phys. Rev. 38, 45 (1931)

[F3] L.Frommhold, Phys. Rev. 172, 118 (1968)

[G1] A.I.Gubanov, "Quantum Electron Theory of Amorphous Conductors", Consultants Bureau, New York (1965)

[G2] R.W.Gallant, "Physical Properties of Hydrocarbons", Vol.1, Gulf publ.Comp.Houston

[H1] R.A.Holroyd, J.Chem.Physics 57, 3007 (1972)

[H2] R.A.Holroyd, M.Allen, J.Chem.Physics 54, 5041 (1971)

[H3] R.A.Holroyd, B.K.Dietrich, R.A.Schwarz, J.Chem.Physics 76, 3794 (1972)

[H4] R.A.Holroyd, J.Chem.Physics (1975), im Druck

[H5] R.Haberkorn, M.E.Michel-Beyerle, Chem.Phys.Lett. 23, 128 (1973)

[H6] T.Holstein, Ann.Phys.N.Y. 8, 325 (1969)

[H7] A.Hummel and W.F.Schmidt, Radiat.Res.Rev., 5, 199 (1974)

[H8] J.O.Hirschfelder, C.F.Curtiss, R.W.Bird, "Molecular Theory of Gases and Liquids", Wiley Intersc., New York (1954)

[J1] R.C.Jarnagin, Accounts Chem.Res. 4, 420 (1971)

[J2] V.J.Johnson (Hrsg.), "A Compendium of the Properties of Materials at Low Temperatures, Part I, Properties of Fluids" WADD Technical Report 60-56

[K1] N.R.Kestner, J.Jortner, J.Chem.Physics 59, 26 (1973)

[K2] T.Kimura, J.R.Freeman, Can.J.Phys. 52, 2220 (1974)

[L1] J.Lekner, B.Halpern, S.A.Rice, R.Gomer, Phys. Rev. 156, 351 (1967)

[L2] J.Lekner, Phys. Rev. 158, 130 (1967)

[L3] Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, Band I, 6.Auflage, Springer-Verlag Berlin-Göttingen-Heidelberg (1950)

[M1] R.M.Minday, L.D.Schmidt, H.T.Davis, J.chem.Physics 76, 442 (1972)

[M2] L.S.Miller, S.Howe, W.F.Spear, Phys. Rev. 166, 871 (1968)

[M3] J.R.Miller, J.Chem.Physics, 56, 5173 (1972)

[M4] W.D.Metz Science 178, 968 (1972)

[M5] R.A.Muller, S.E.Derenzo, R.G.Smits, H. Zaklad, L.W.Alvarez, Report UCRL 20135 (1970)

[N1] L.Nyikos, R.Schiller, Chem.Phys.Lett 34, 128 (1975)

[N2] S.Noda, L.Kevan, J.Chem.Physics 61, 2467 (1974)

[O1] J.Ophir, B.Raz, J.Jortner, V.Saile, N.Schwendtner, E.E.Koch, M.Skibowski, W.Steinmann, J.Chem.Physics 62, 650 (1975)

[P1] H.D.Pruett, H.D.Broida, Phys. Rev. 164, 1138 (1967)

[P2] H.S.Pilloff, A.C.Albrecht, J.Chem.Physics 49, 4891 (1968)

[S1] W.F.Schmidt, G.Bakale, U.Sowada, J.Chem.Physics 61, 5257 (1974)

[S2] B.E.Springett, J.Jortner, M.H.Cohen, J.Chem.Physics 48, 2720 (1968)

[S3] H.Simon, R.Suhrmann, "Der lichtelektrische Effekt und seine Anwendungen", Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (1958), S.18-34

[S4] W.F.Schmidt, G.Bakale, W.Tauchert, Conference on Electrical Insulation, 1973, Annual Report

[S5] R.Schiller, Sz.Vass, J.Mandics, Int.J.Rad.Phys.Chem. 5, 491 (1973)

[S6] P.Smejtek, M.Silver, K.S.Dy, D.G.Onn, J.Chem.Physics 59, 1374 (1973)

[S7] W.F.Schmidt in: "Photoconductivity and Related Phenomena" J.Mort, D.Pai (Hrsg.) Xerox-Corp., Verlag Elsevier, Amsterdam, Kap.10: Nonpolar Liquids

[S8] W.T.Sommer, Phys.Rev.Lett. 12, 271 (1964)

[S9] H.Schnyders, S.Rice, L.Meyer, Phys. Rev. 150, 127 (1966)

[T1] W.Tauchert, W.F.Schmidt, Z.Naturforsch.29a, 1526 (1974)

[W1] J.Warman, private Mitteilung (1975)

[W2] G.L.Weißler, "Photoionization in Gases and Photoelectric Emission from Solids", in Handbuch der Physik, Band 21, (Hrsg.: S.Flügge), Springer-Verlag Berlin-Göttingen-Heidelberg (1956)

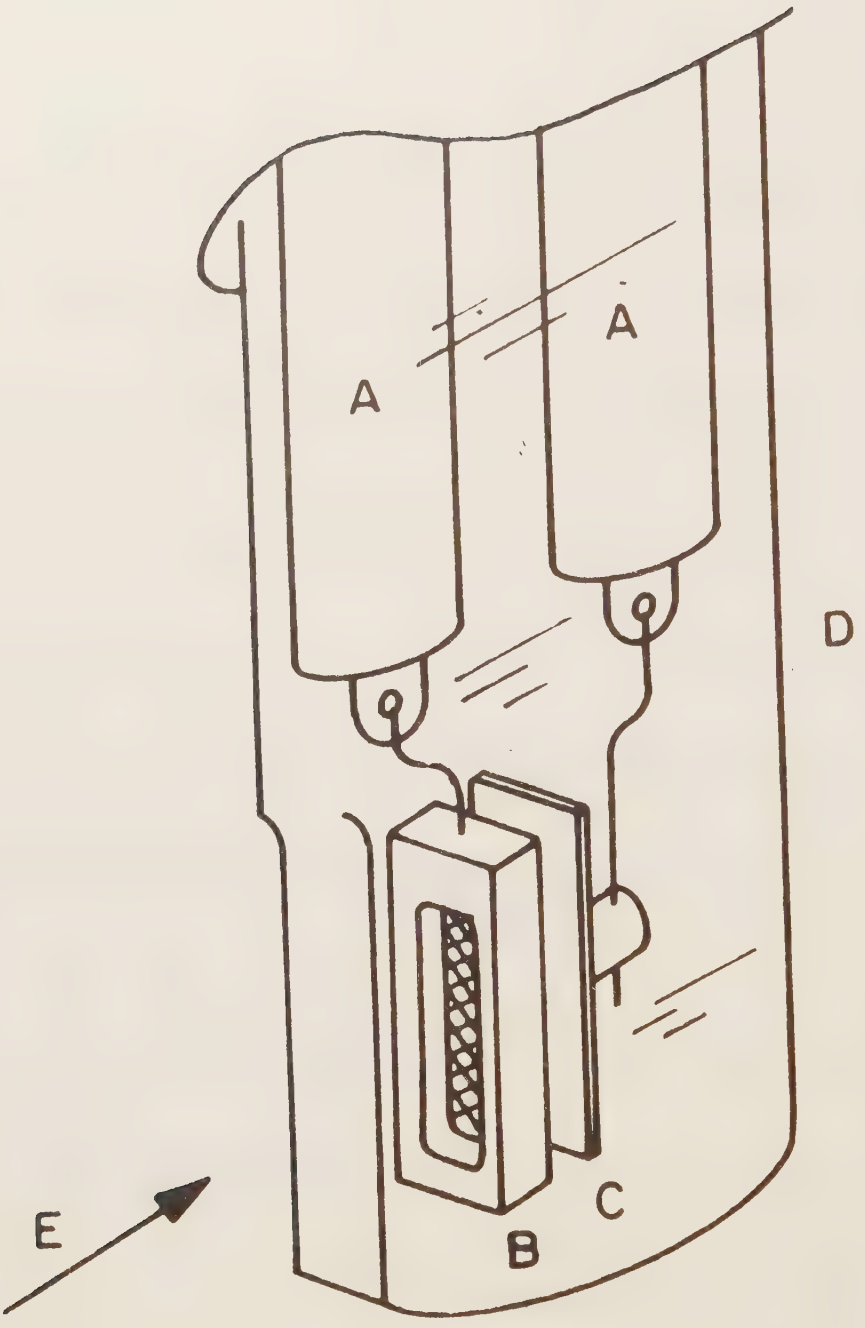


Abb.1: Aufbau der Photozelle

A: Elektrische Zuführungen, B: Anode

C: Kathode, D: Quarzglas-Gefäß, E: Licht

Vakuum - Apparatur und Anschlüsse

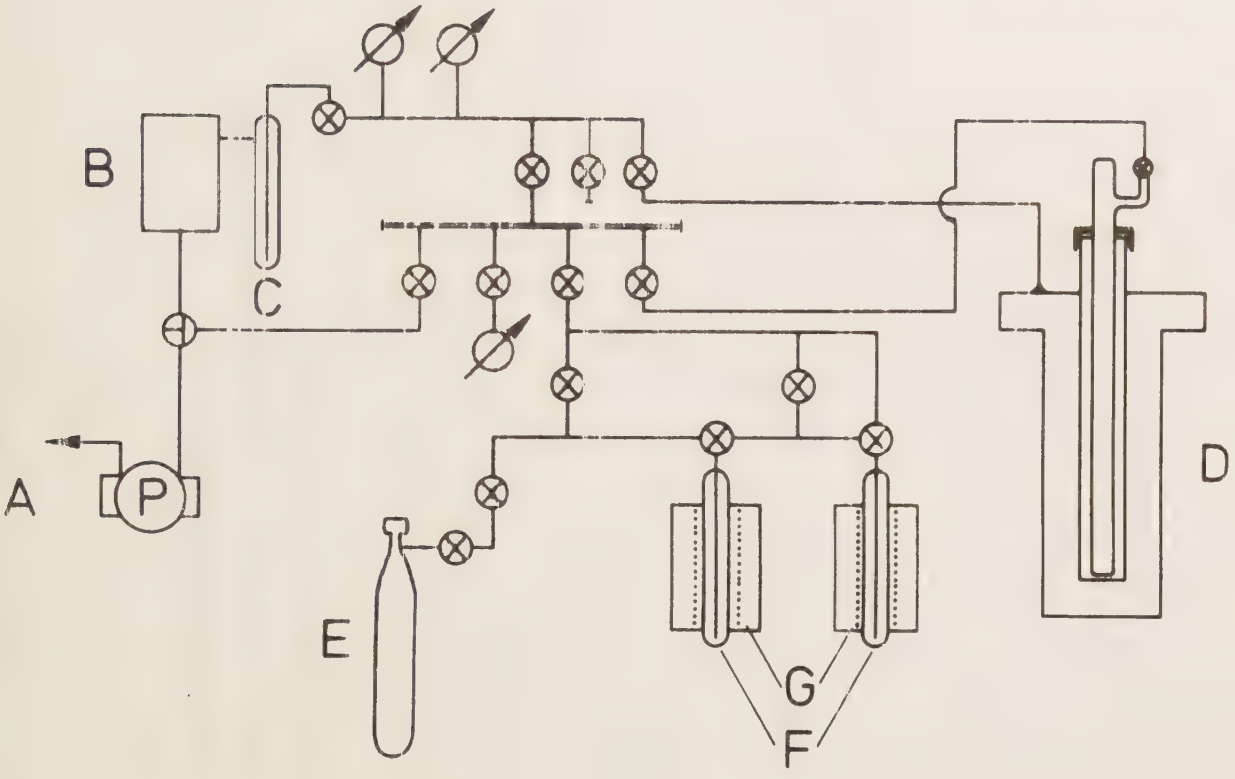


Abb. 2: Vakuum-Apparatur und Anschluß des Kryostaten mit der Photozelle:

A: Vorpumpe; B: Hg-Diffusionspumpe;
C: Kühlfalle; D: Kryostat mit Zelle;
E: Gasflasche; F: Fallen mit Molekularsieb (3 Å) und Aktivkohle; G: Heizöfen;
⊗ : Ventil; ⌀ : Manometer;
⊕ : 3-Wegehahn

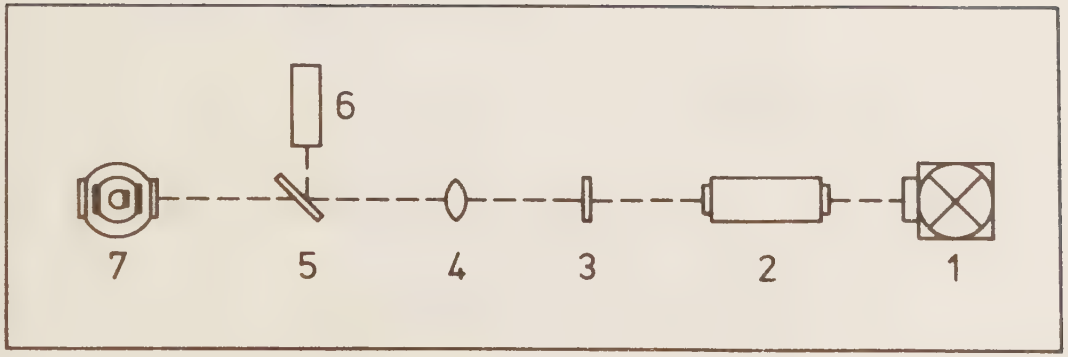


Abb. 3: Anordnung zur Messung des Photoeffekts an einer Metallelektrode im Vakuum und in unpolaren Flüssigkeiten.
1: Xenonlampe, 2: Monochromator, 3: Filter, 4: Quarzlinse, 5: Strahlspalter, 6: Sekundenelektronenvervielfacher, 7: Kryostat mit Photozelle

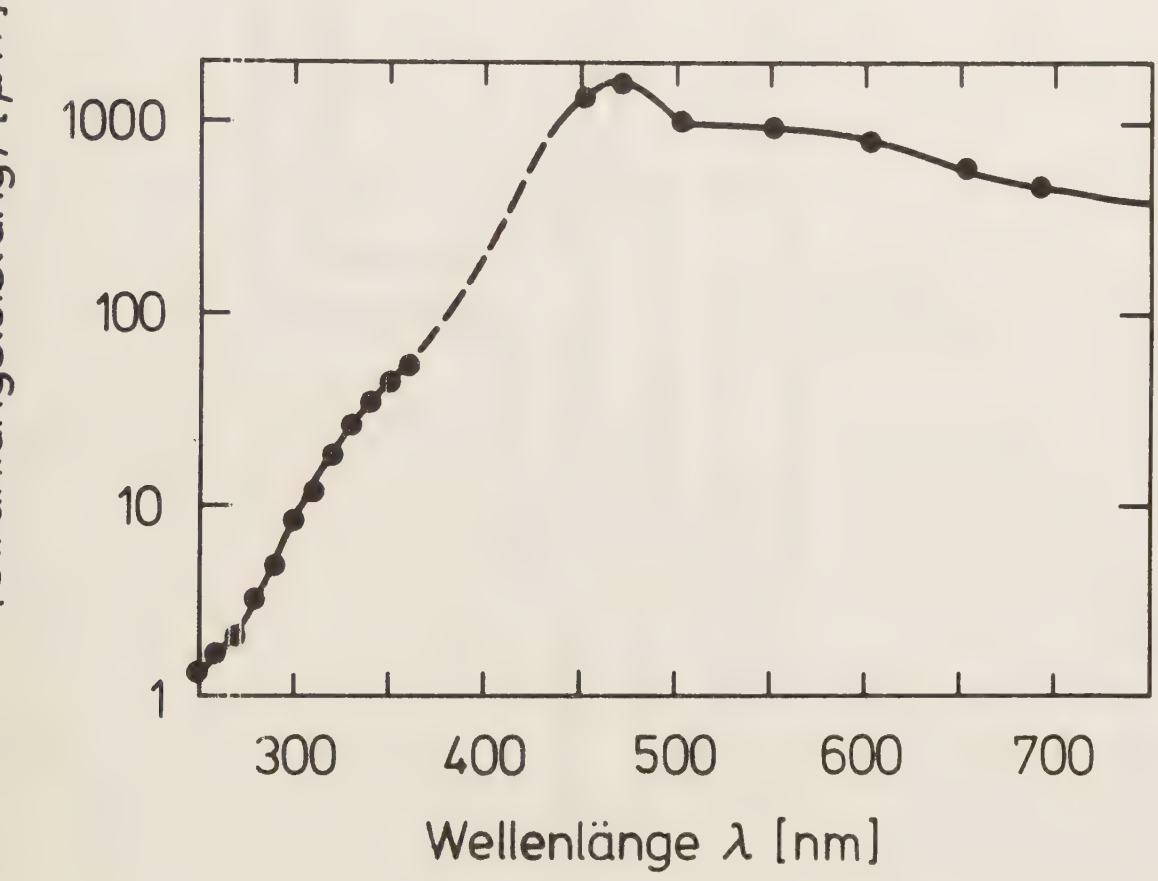


Abb. 4: Emissionsspektrum der Xenonlampe (XBO 450)

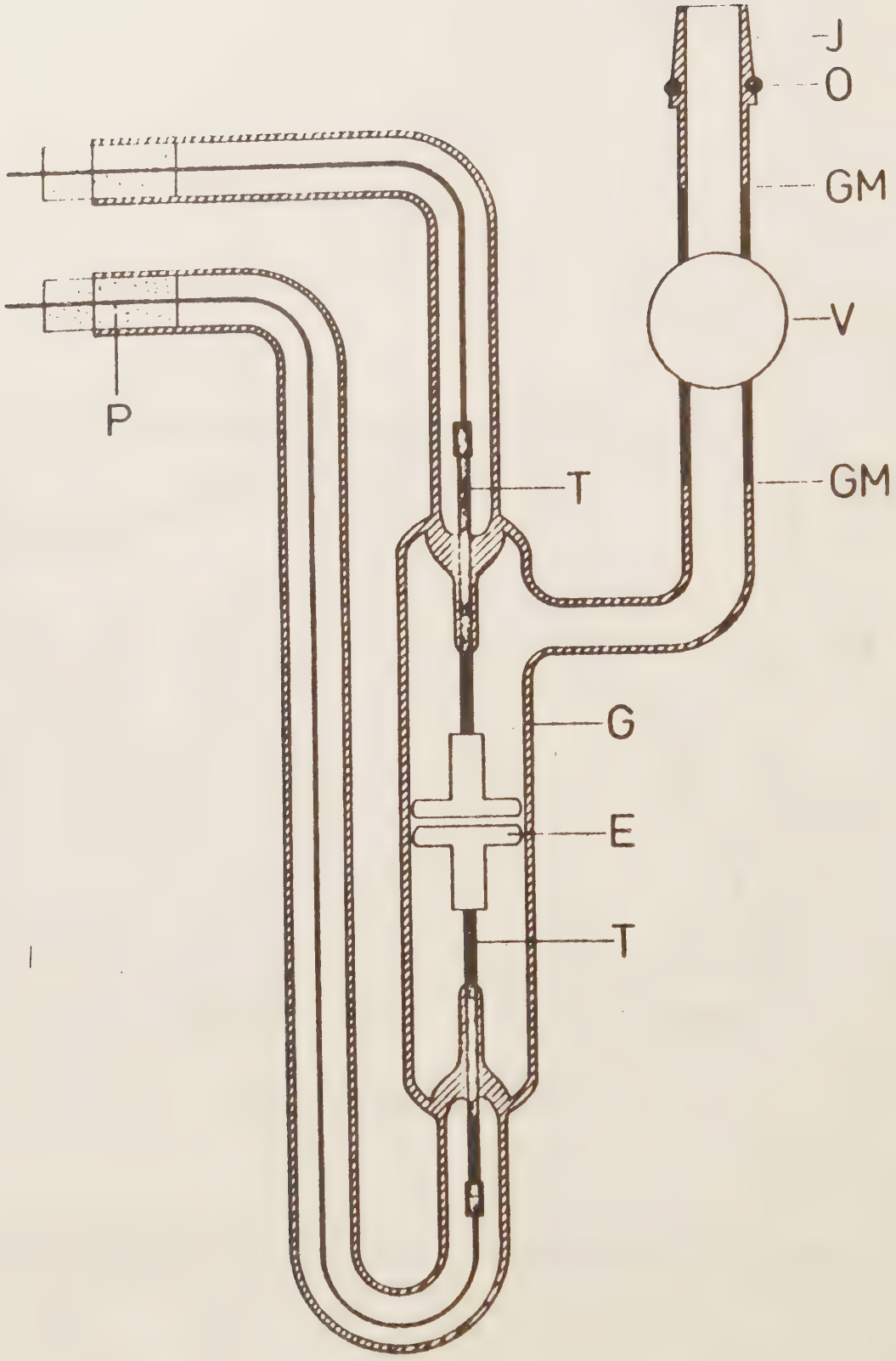


Abb. 5: Meßzelle zur Bestimmung der Elektronenbeweglichkeit (nach [B2])

J: Schliff 14/20; O: Viton O-Ring; GM: Metall/Glas-Übergang; V: Ventil (Hoke, Serie 480); T: Wolfram-Draht; E: Edelstahl-Elektroden; G: Pyrex-Glas; P: Gummistopfen

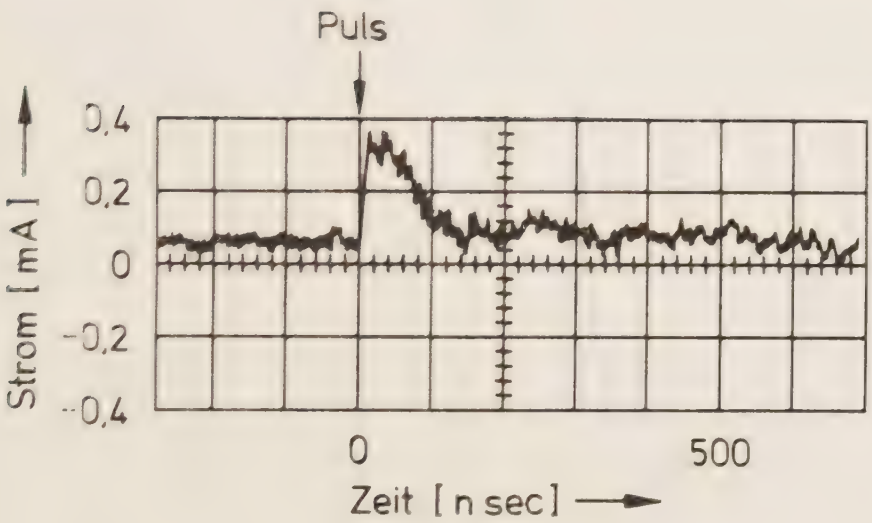


Abb. 6 Abfall des Elektronenstromes in einem Gemisch von 80 % Methan und 20 % Äthan; F = 32 kV cm^{-1}, 5 ns Puls, T = 108 ^{o}K

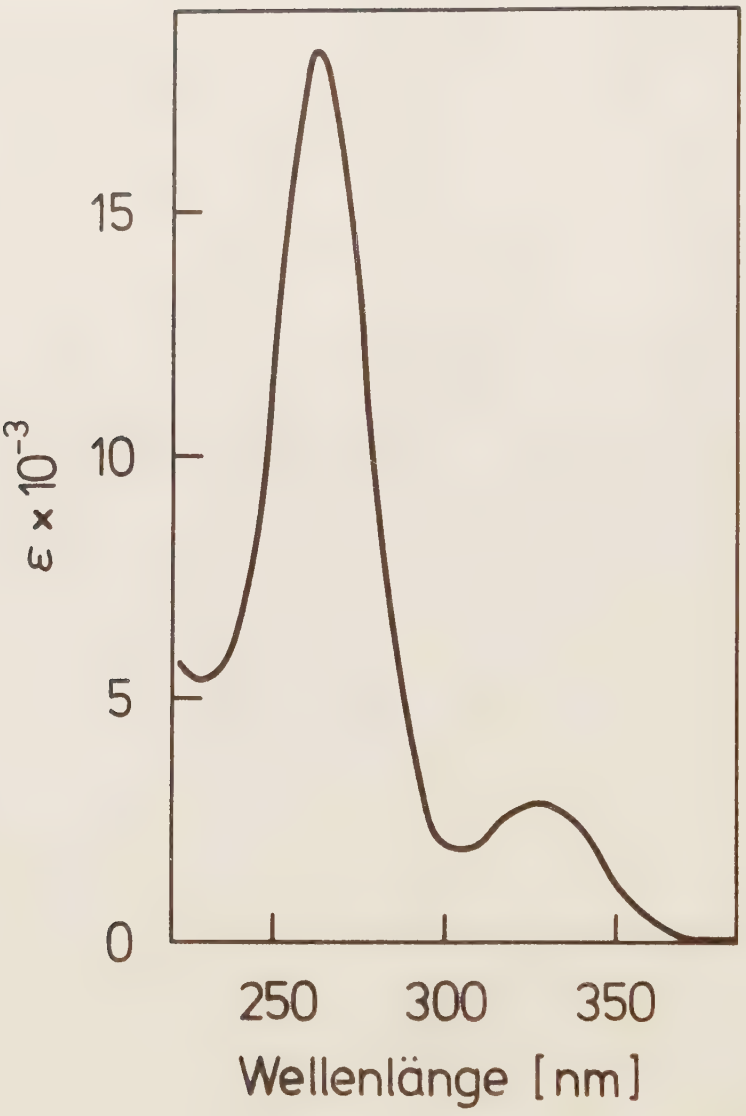


Abb. 7: Absorptionsspektrum von TMPD in 3-Methylpentan (nach [P2])

ε = dekadischer Extinktionsmodul

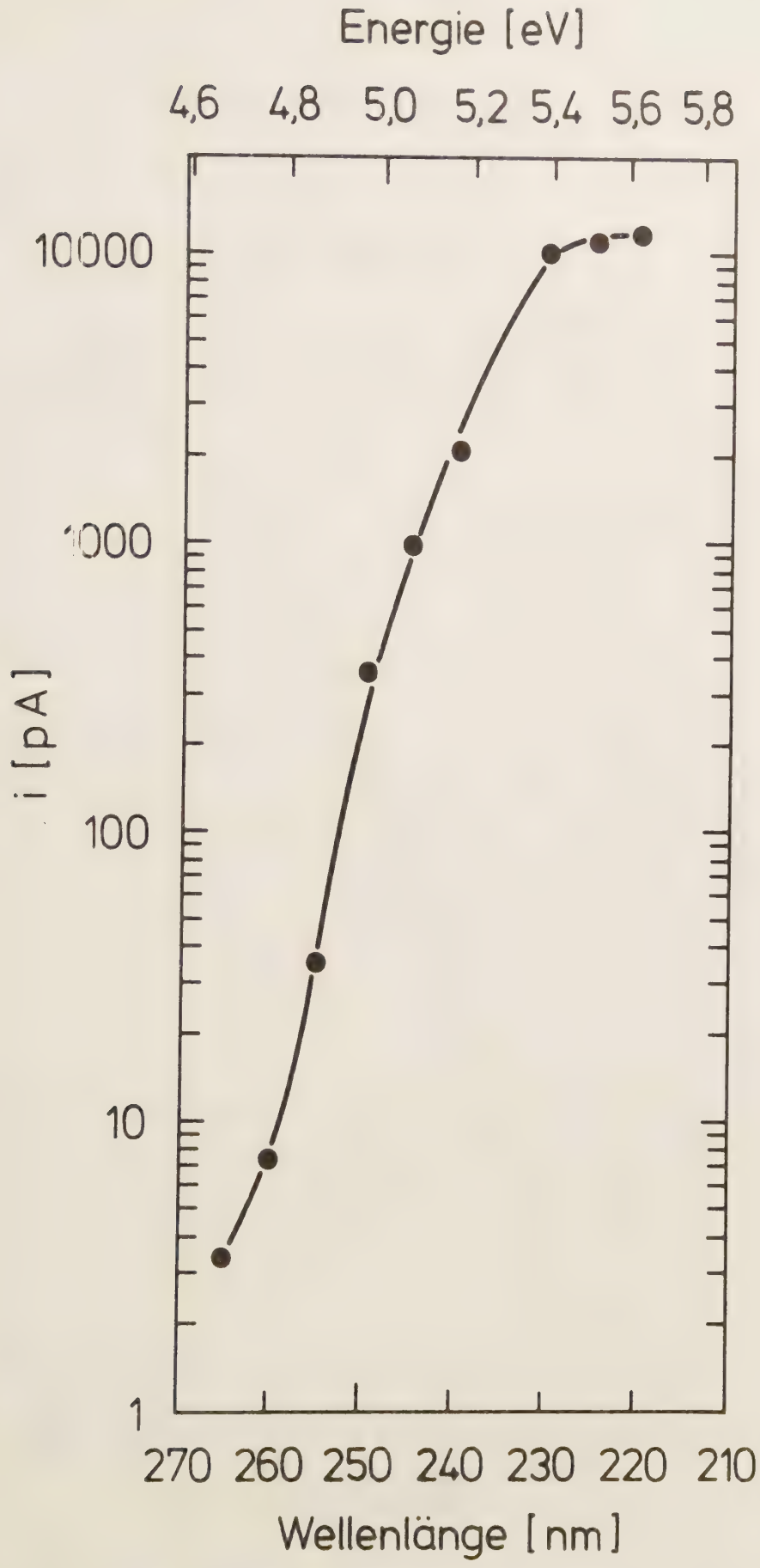


Abb. 8: Energieabhängigkeit der Photoionisation von TMPD in Neopentan; i: Photostrom ; T = 295°K

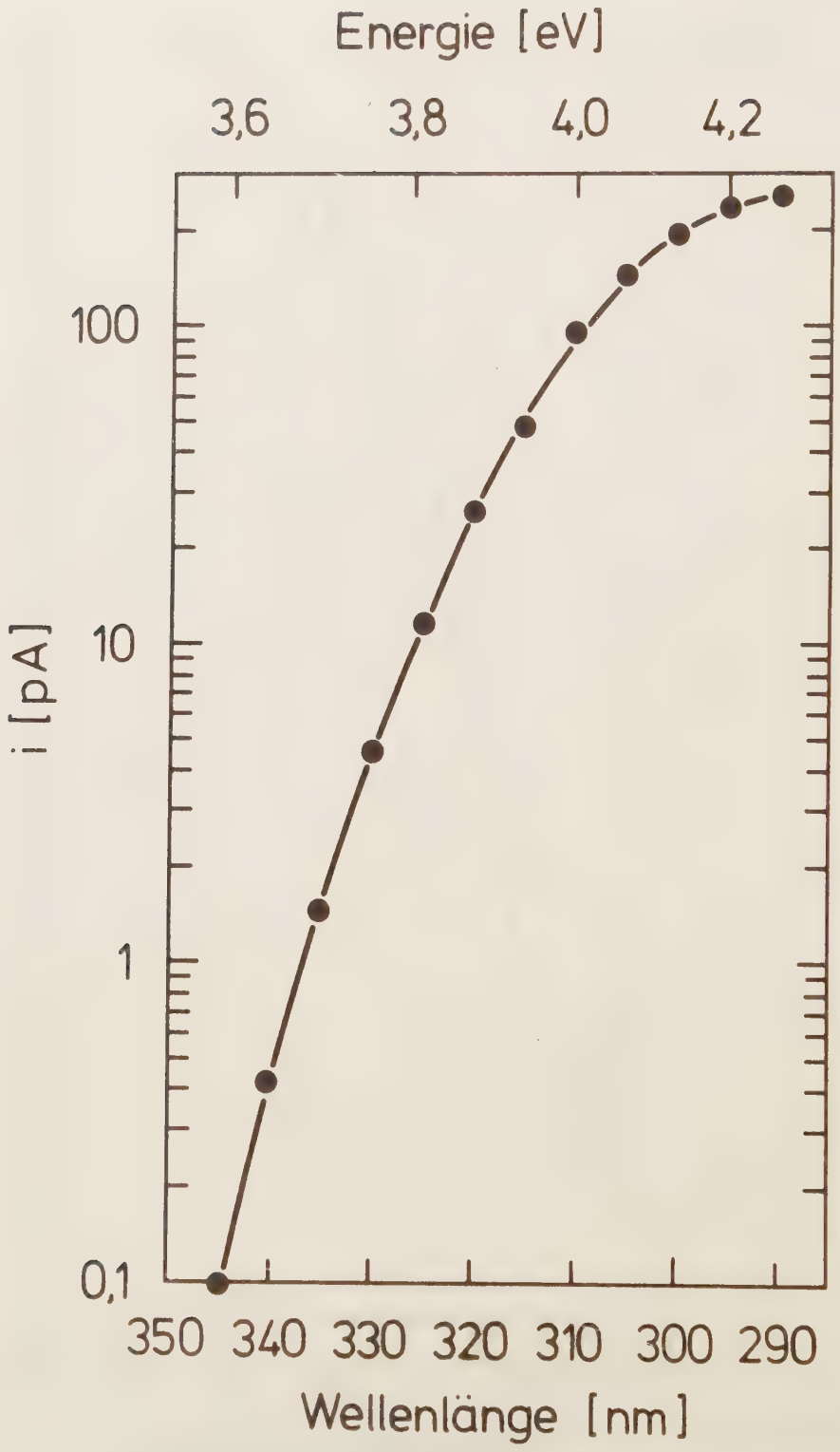


Abb. 9: Photostrom als Funktion der Wellenlänge für eine Zink-Elektrode. $T = 295^{\circ}K$

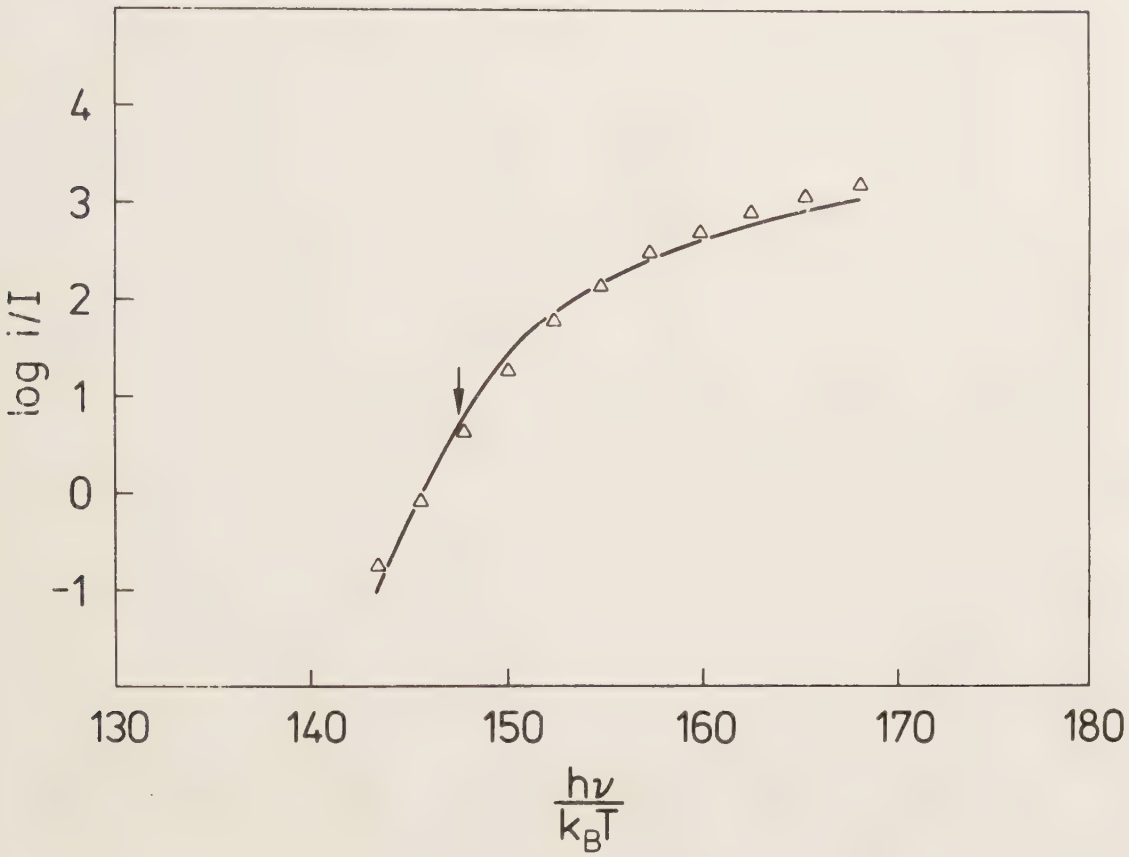


Abb. 10: Korrigierter Photostrom als Funktion von $h\nu/k_BT$ für eine Zink-Elektrode im Vakuum (Fowler-Diagramm). Der Pfeil kennzeichnet die Austrittsarbeit (Φ = 3,74 eV); T = 295°K .

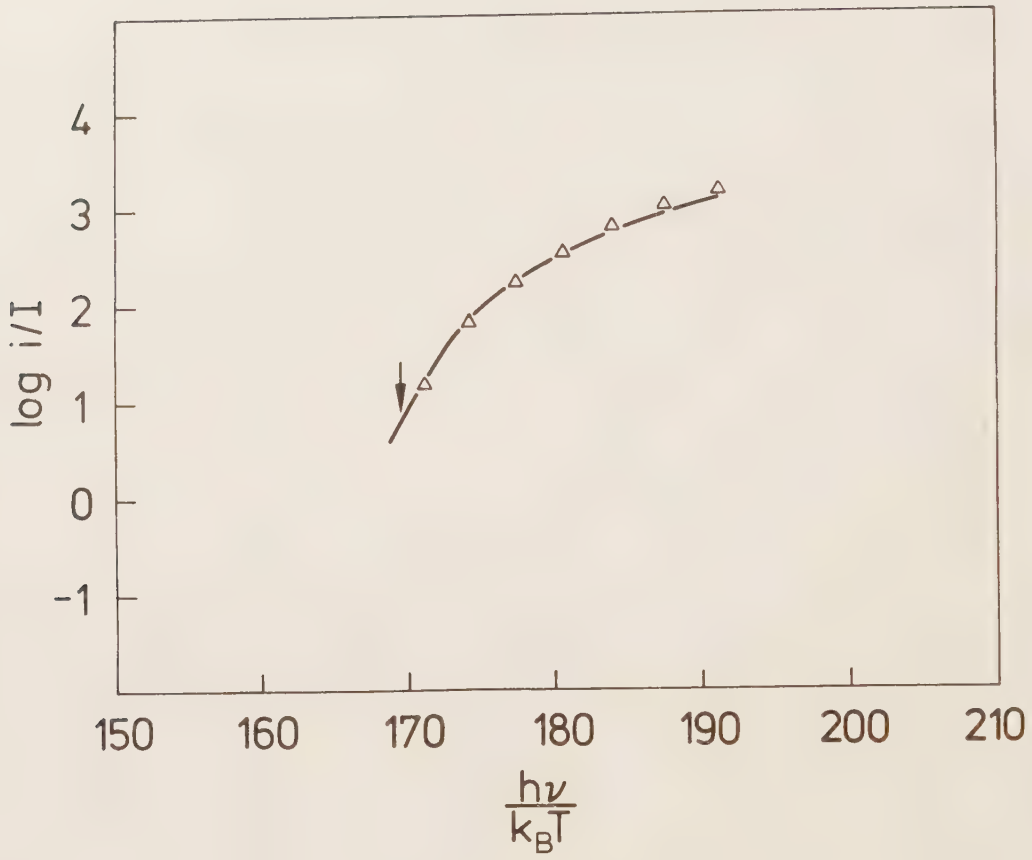


Abb. 11: Fowler-Diagramm einer Goldelektrode im Vakuum.
$\Phi = 4,30$ eV; $T = 295^{\circ}K$.

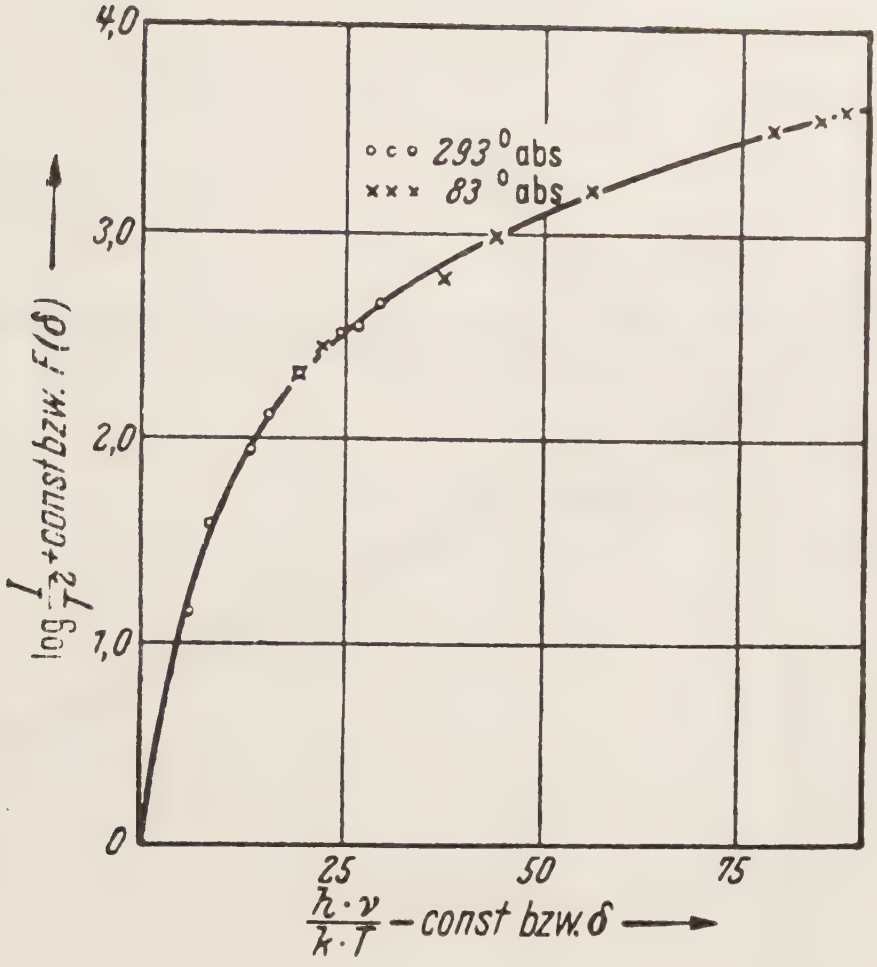


Abb. 12 Fowler-Diagramm für den photoelektrischen Effekt an Wismut bei tiefen Temperaturen (aus [S3])

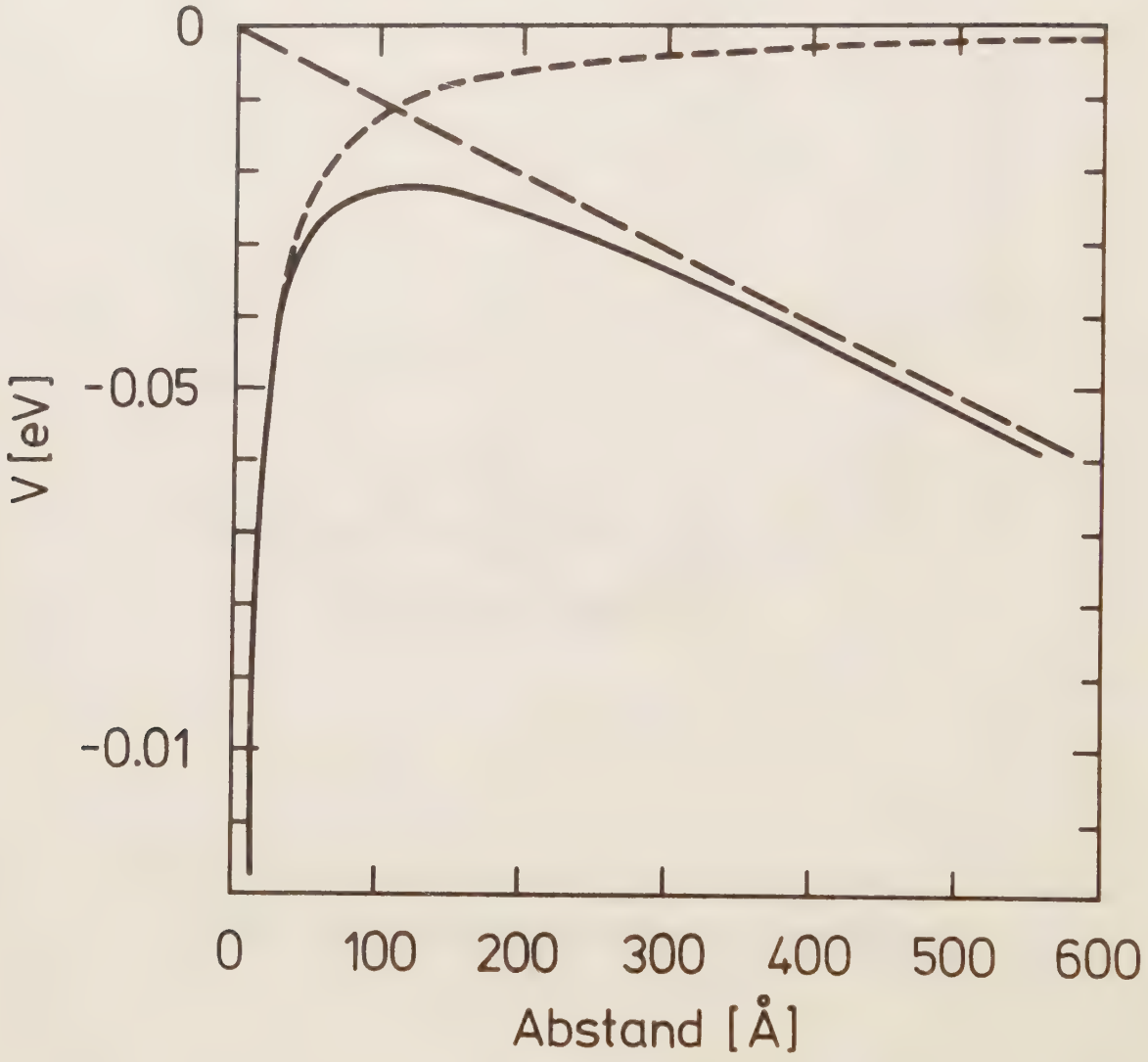


Abb. 13: Potentialverlauf in der Nähe der Oberfläche der Metallelektrode in einer Flüssigkeit der Dielektrizitätskonstanten

——— Potential für eine Feldstärke von $F = 10^4$ V cm^{-1}

- - - - Bildpotential

——— Gesamtpotential

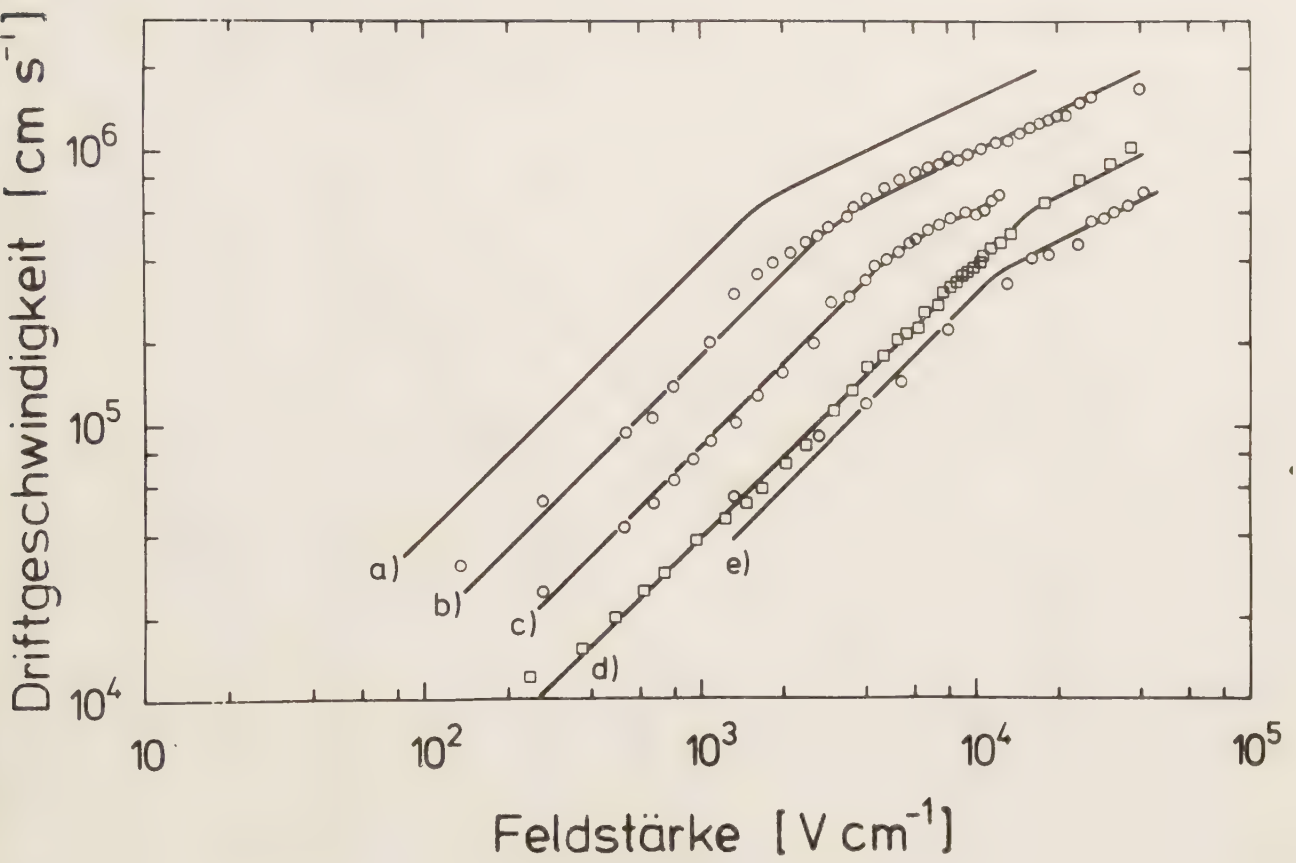


Abb. 14: Feldstärkeabhängigkeit der Elektronendriftgeschwindigkeit in Methan-Äthan-Mischungen bei niedrigen Äthan-Konzentrationen. T = 111°K

a - reines Methan
b - 4 Mol.% Äthan
c - 13 Mol.% Äthan
d - 24 Mol.% Äthan
e - 27,5 Mol.% Äthan

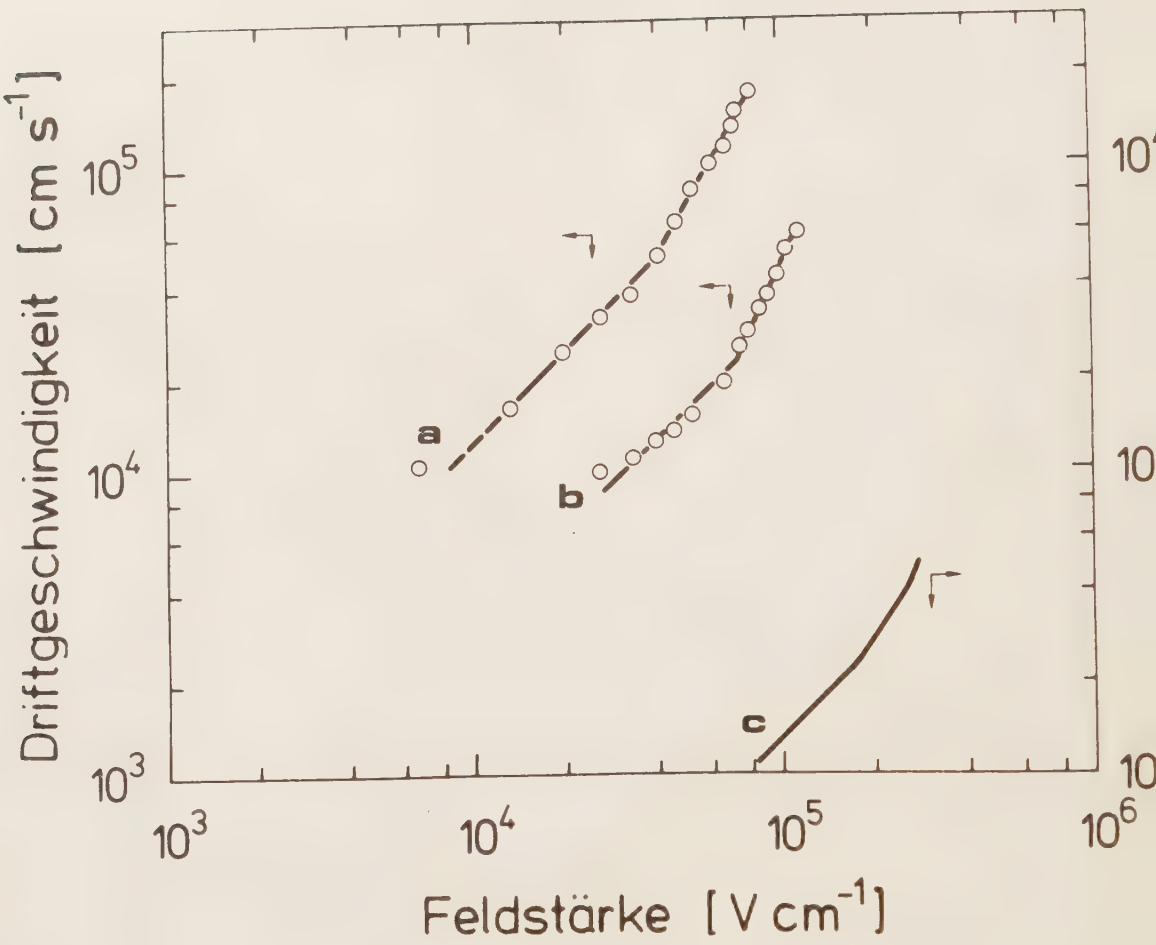


Abb. 15: Feldstärkeabhängigkeit der Elektronendriftgeschwindigkeit in Methan-Äthan-Mischungen bei hohen Äthan-Konzentrationen. T = 111°K

a - 63 Mol.% Äthan

b - 74 Mol.% Äthan

c - reines Äthan

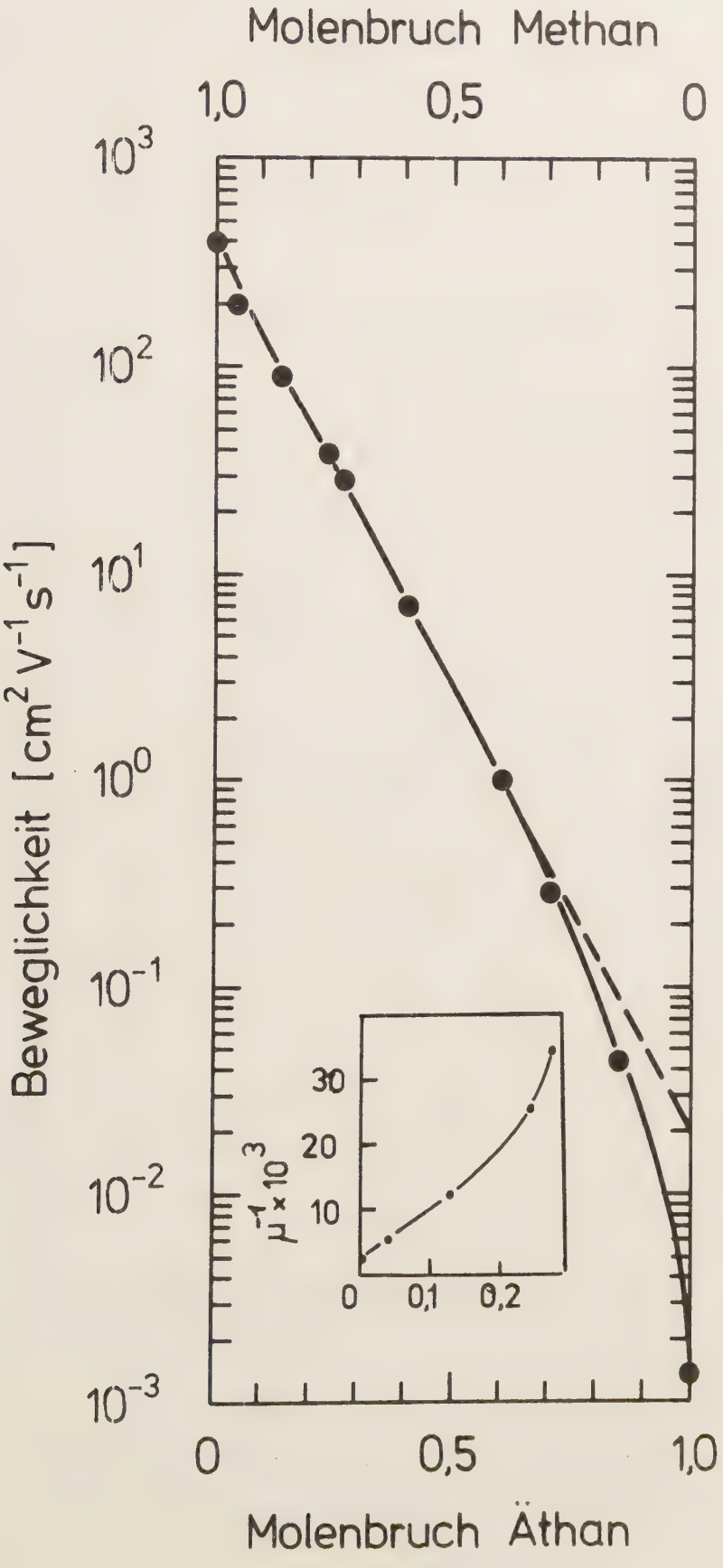


Abb. 16: Abhängigkeit der Exzeßelektronenbeweglichkeit von der Zusammensetzung des Methan-Äthan-Gemisches bei $T = 111^{\circ}K$

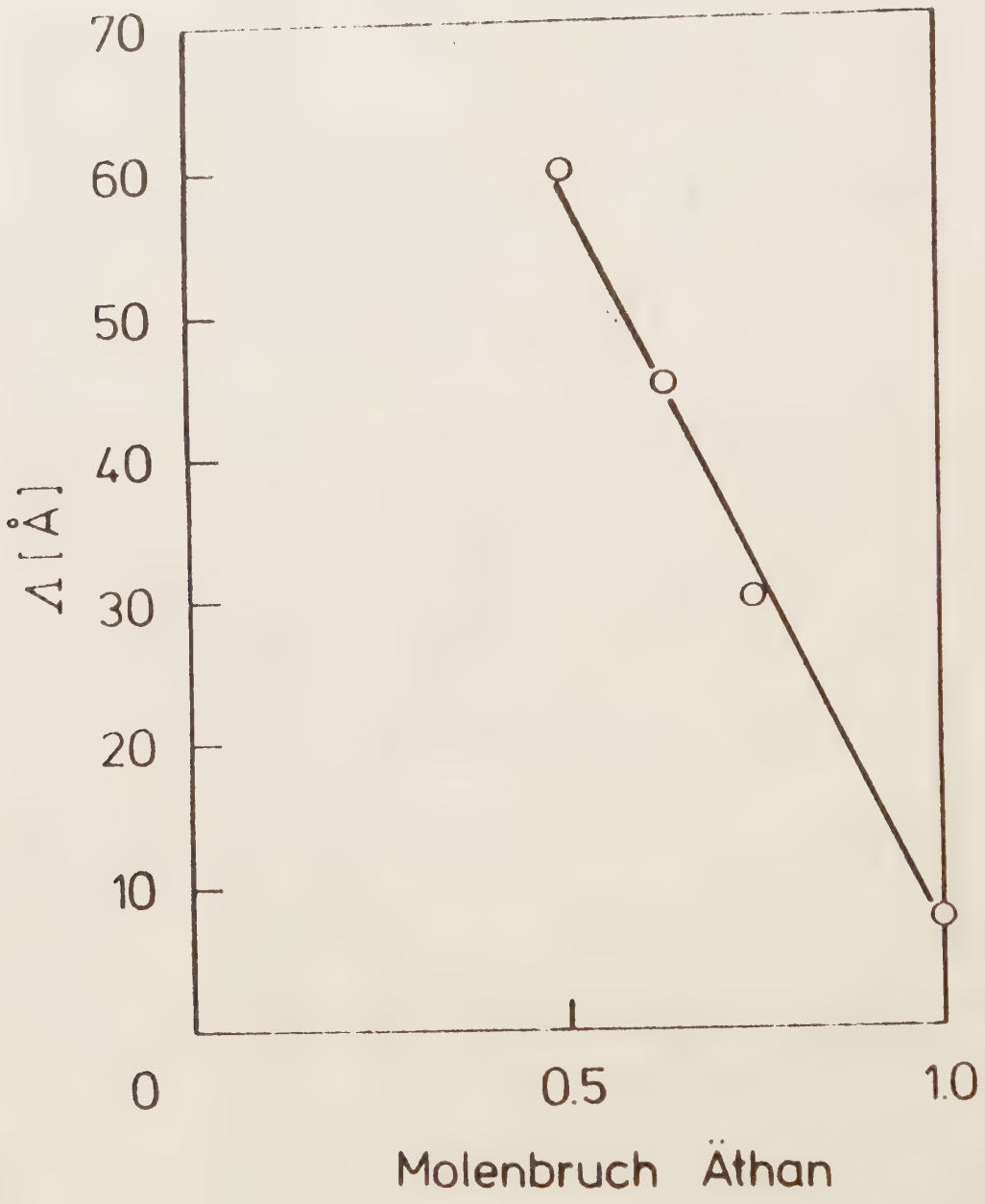


Abb. 17: Sprungabstand als Funktion der Äthan-Konzentration bei T = 111°K

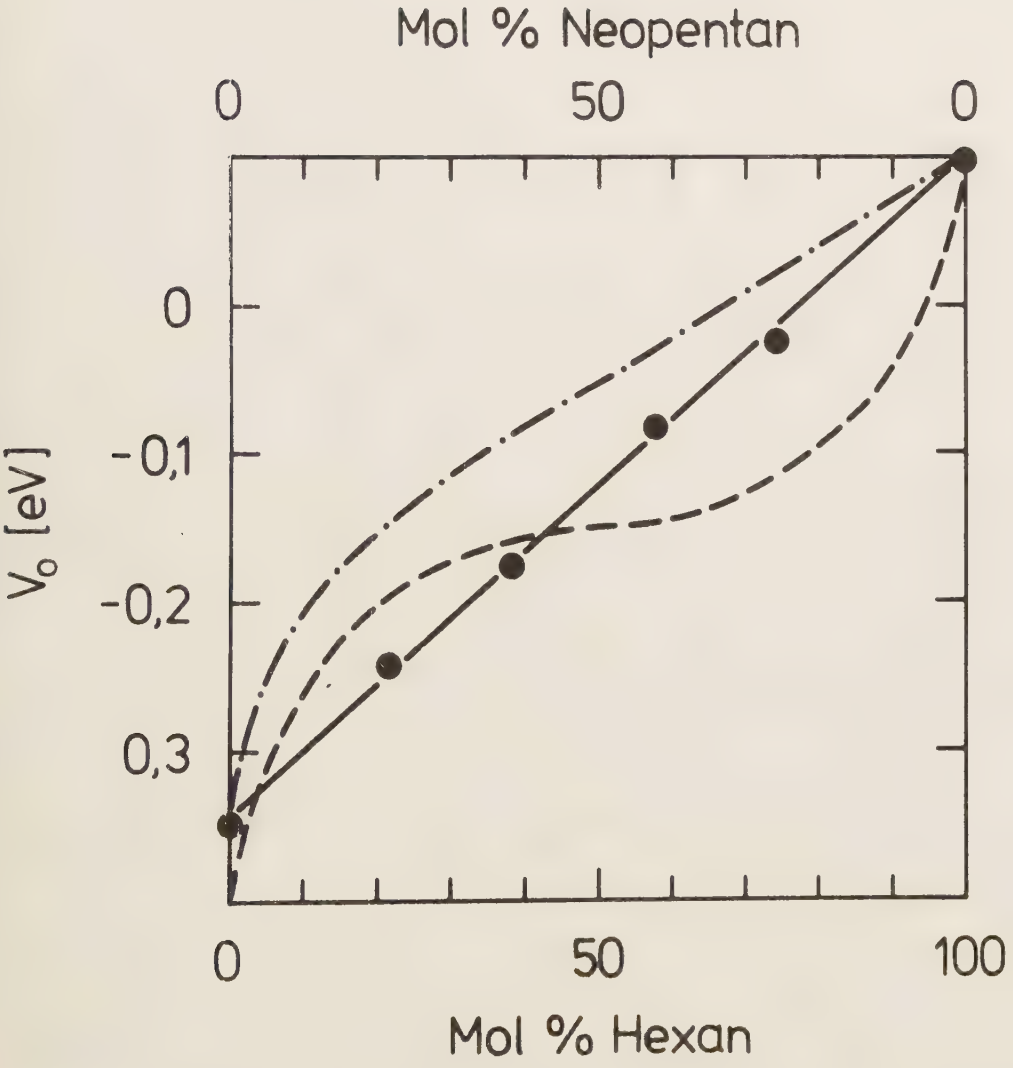


Abb. 18: Abhängigkeit des V_o-Wertes von der Zusammensetzung des Neopentan-n-Hexan-Gemisches; T = 295°K

——— Experimentell gefundene Abhängigkeit

- - - - nach der Kestner-Jortner-Theorie zu erwartende Abhängigkeit

-.-.- nach der Schiller-Theorie zu erwartende Abhängigkeit

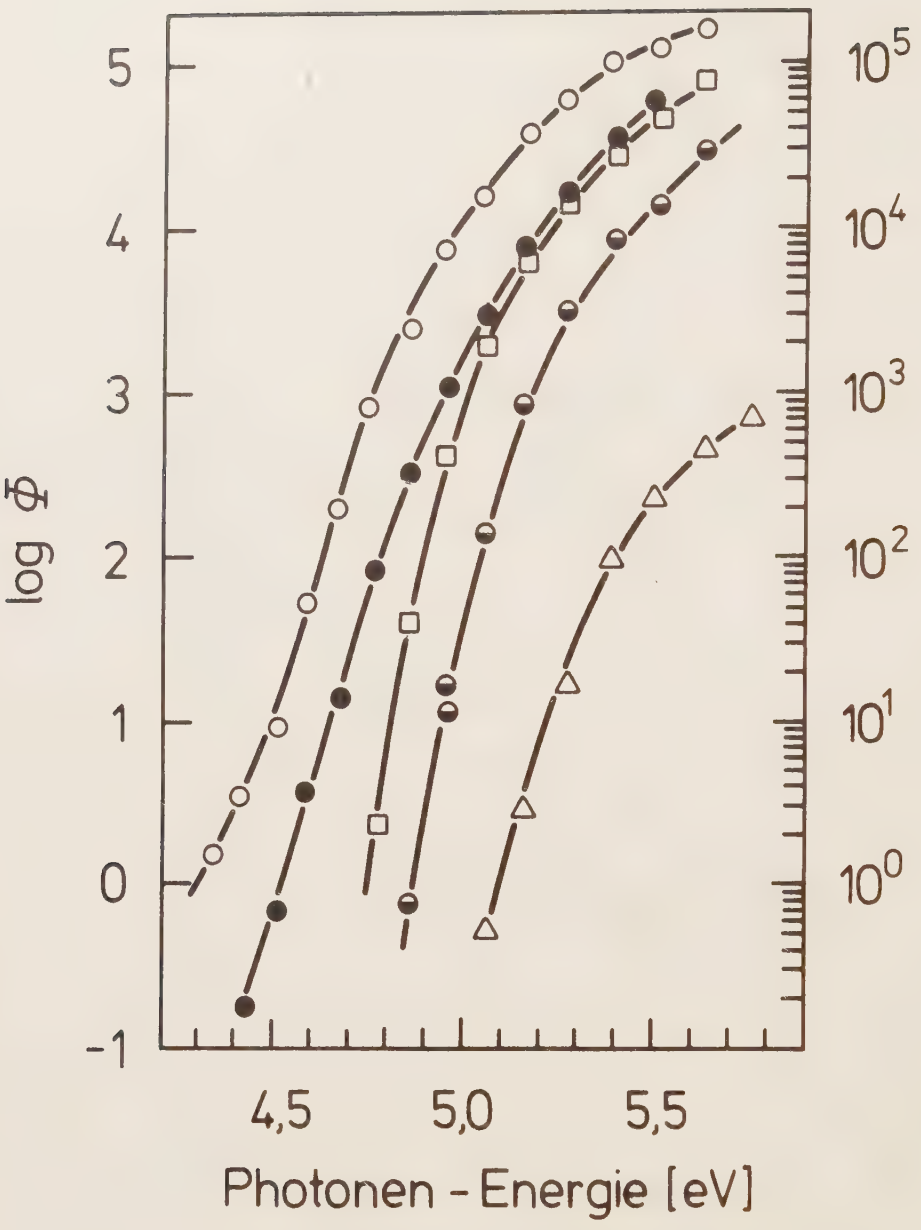


Abb. 19: Korrigierter Photostrom in Abhängigkeit von der Photonenenergie für die Photoionisation von TMPD in mehreren Lösungsmitteln bei T = 295°K

- o Tetramethylsilan
- ● Neopentan
- Δ n-Hexan
- □ 50 Mol.% Tetramethylsilan - 50 Mol.%
- ◒ 41 Mol.% Neopentan - 59 Mol.% n-Hexan

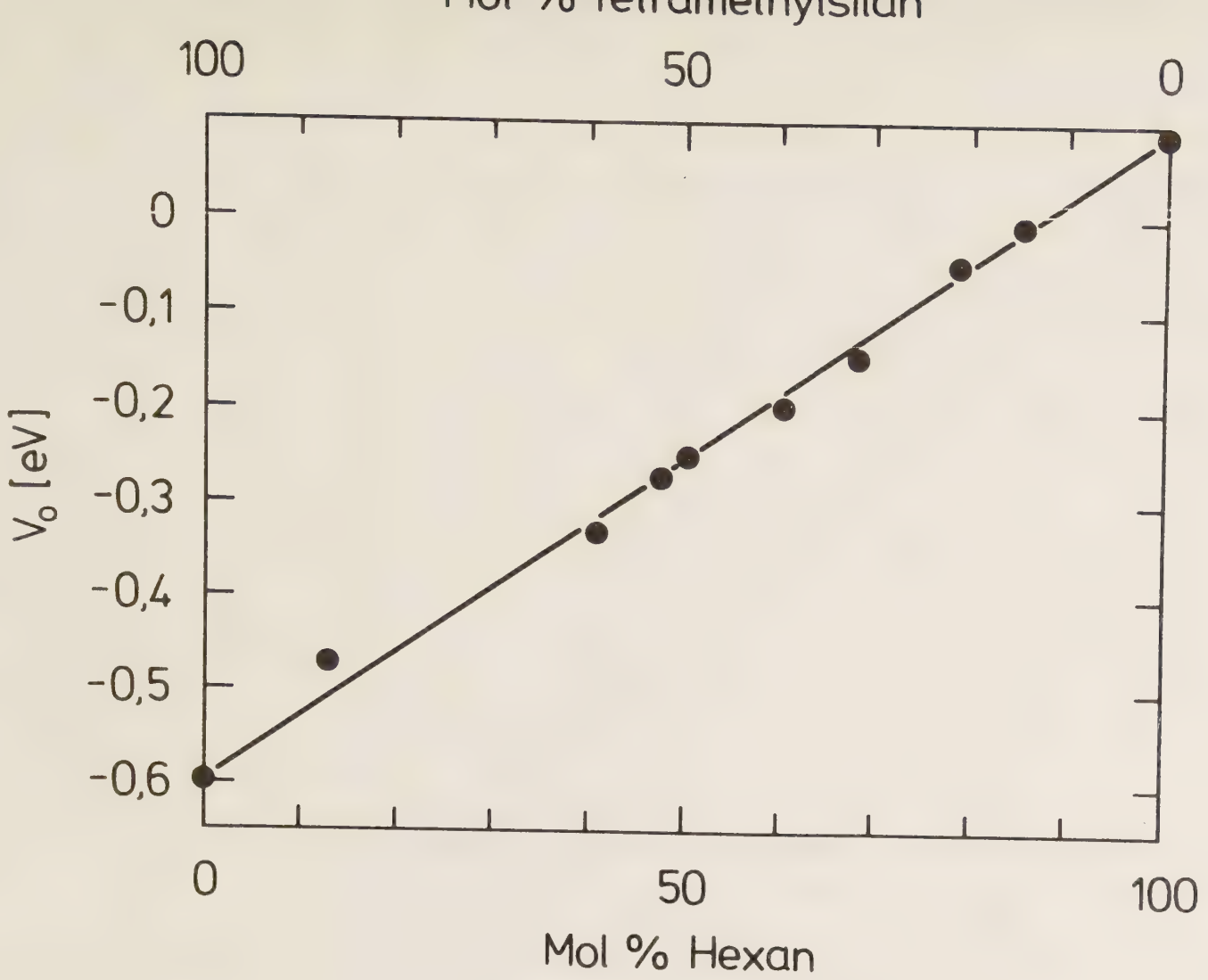


Abb. 20: Abhängigkeit des V_o-Wertes von der Zusammensetzung des Tetramethylsilan-n-Hexan-Gemisches (T = 295°K)

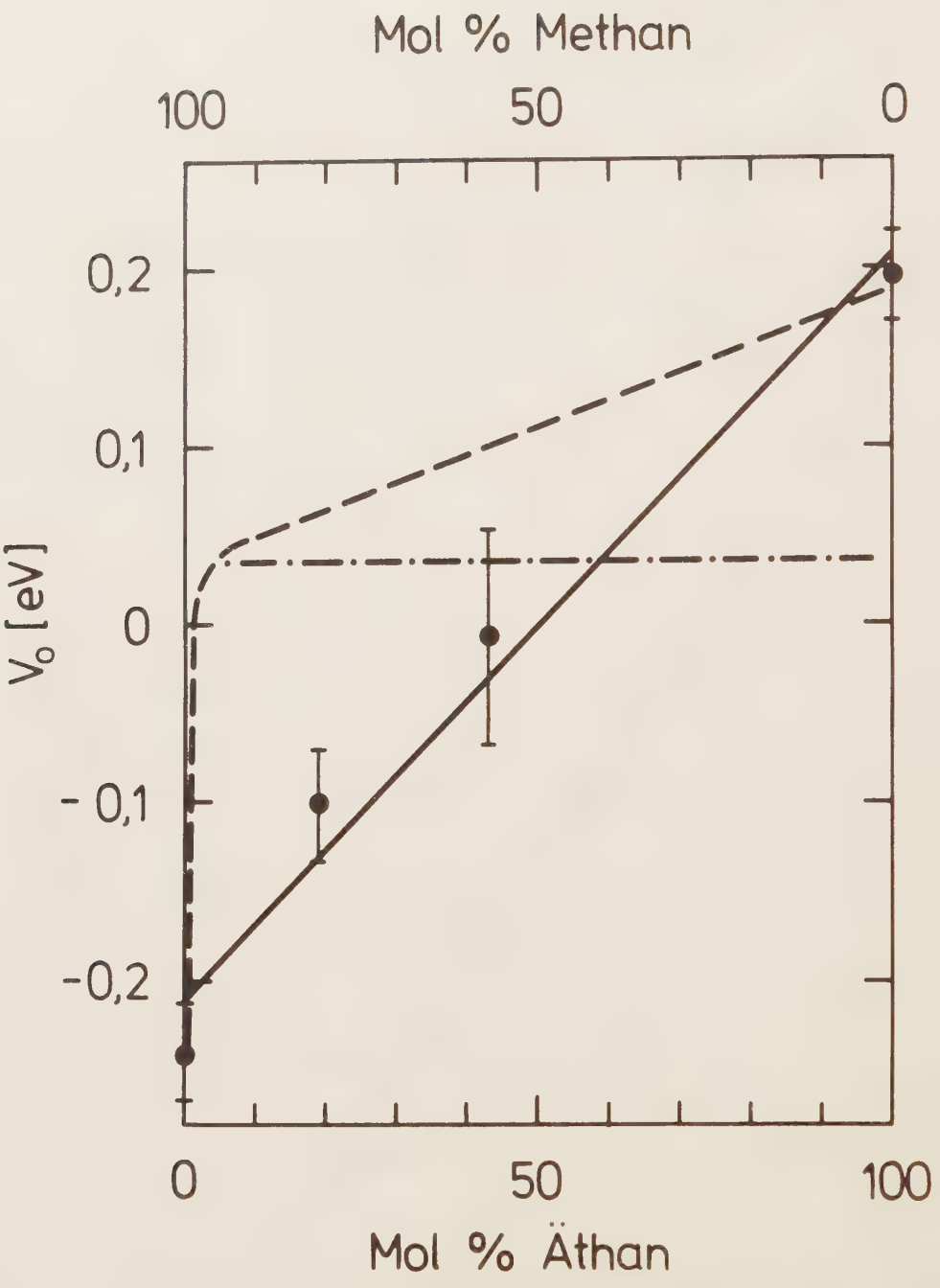


Abb. 21: Abhängigkeit des V_o-Wertes von der Zusammensetzung des Methan-Äthan-Gemisches:

—— nach dem Wigner-Seitz-Modell zu erwartende Abhängigkeit

– – – nach dem Schiller-Modell zu erwartende Abhängigkeit

-.- nach dem Kestner-Jortner-Modell zu erwartende Abhängigkeit

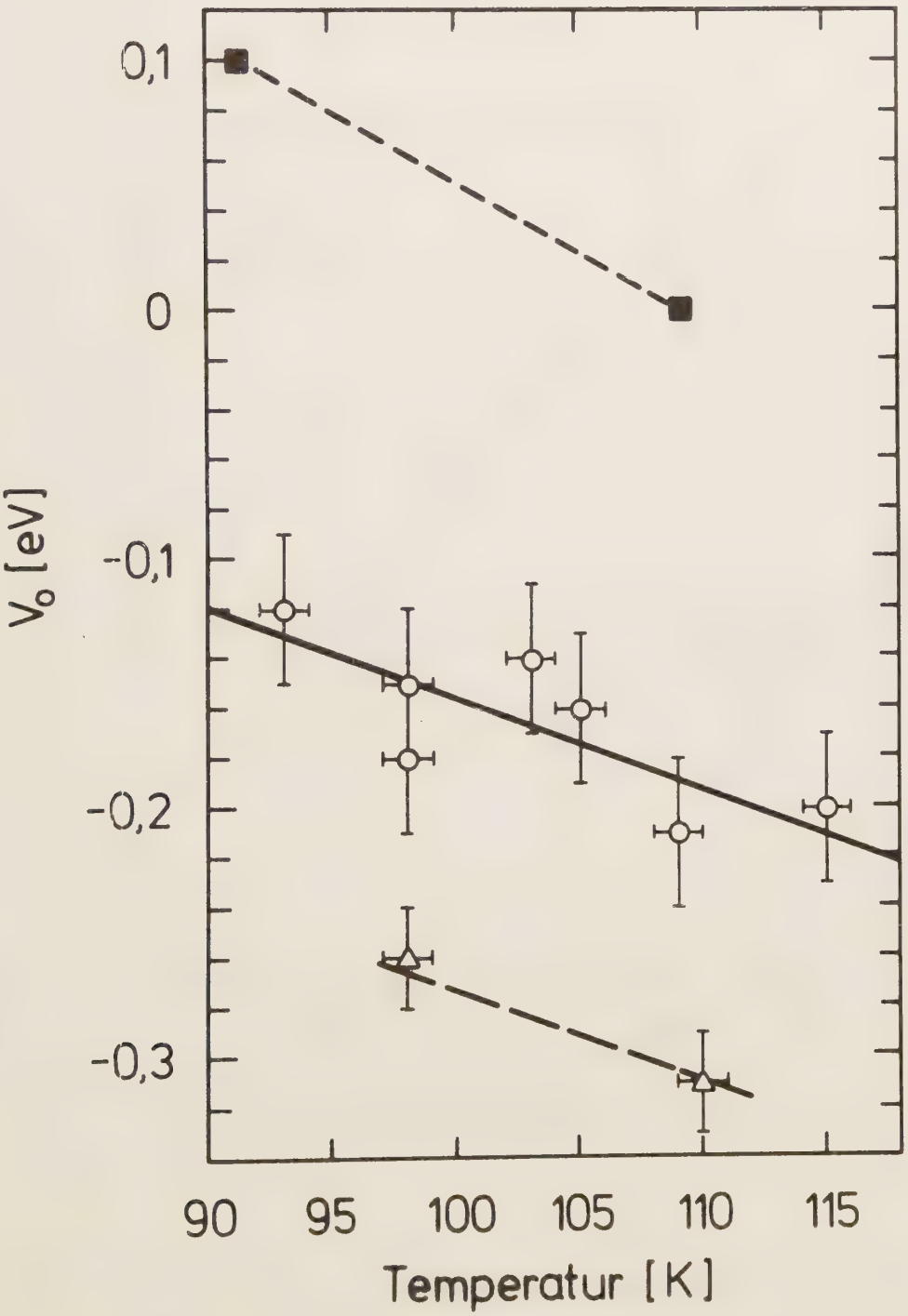


Abb. 22: Temperaturabhängigkeit des V_o-Wertes in reinem Methan:

- o mit Zn-Elektrode erhaltene Werte
- Δ mit Au-Elektrode erhaltene Werte
- ■ von Kevan und Noda [N2] gemessene Werte

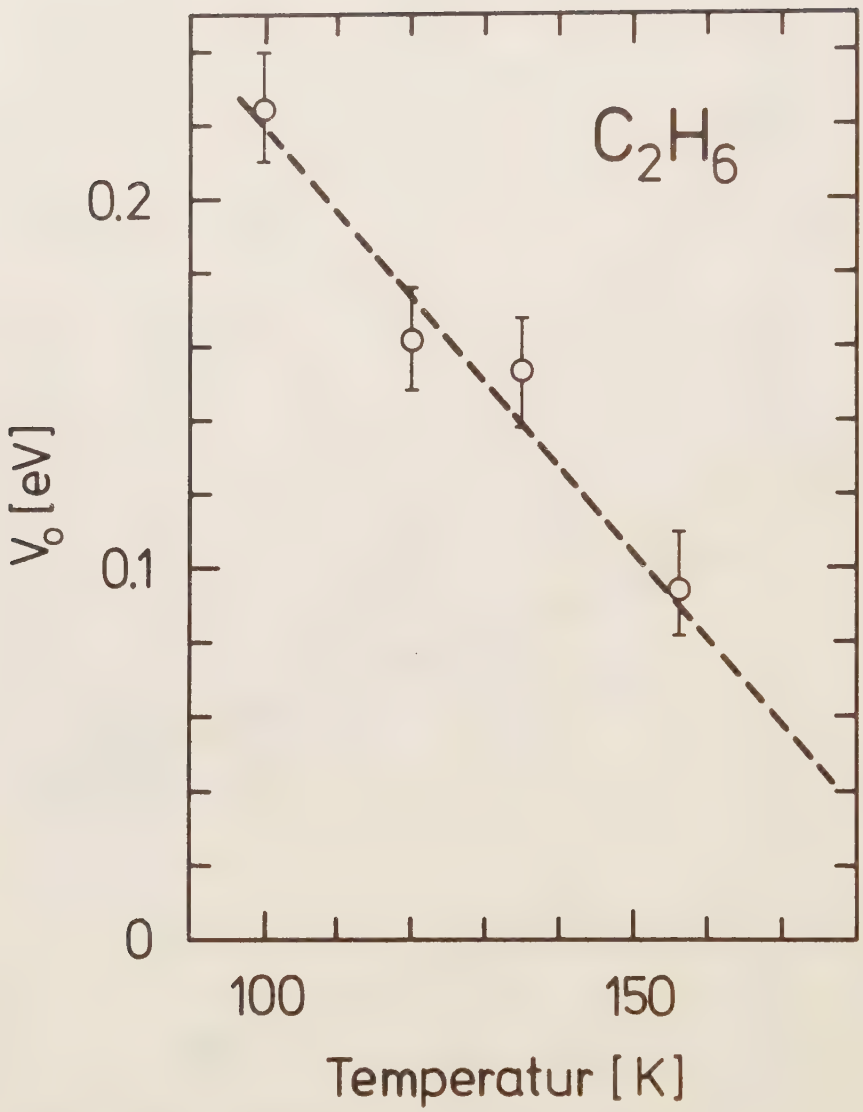


Abb. 23: Temperaturabhängigkeit des V_o-Wertes in reinem Äthan (Zn-Elektrode)

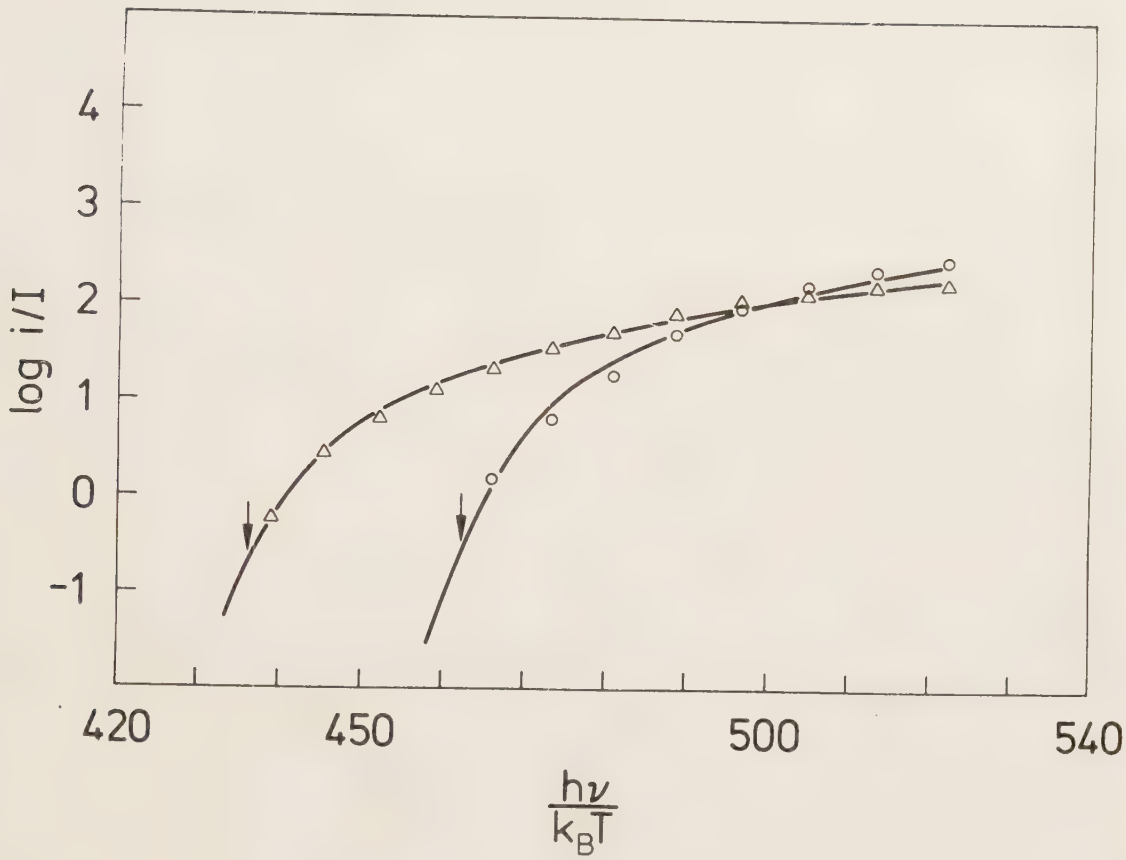


Abb. 24: Fowler-Diagramm einer Zn-Elektrode in reinem Methan (Δ) und Vakuum (o) bei 98°K; die Pfeile bezeichnen die Austrittsarbeit.

Φ_{vac} = 3,76 eV; Φ_{CH_4} = 3,57 eV; U = -1,5 kV

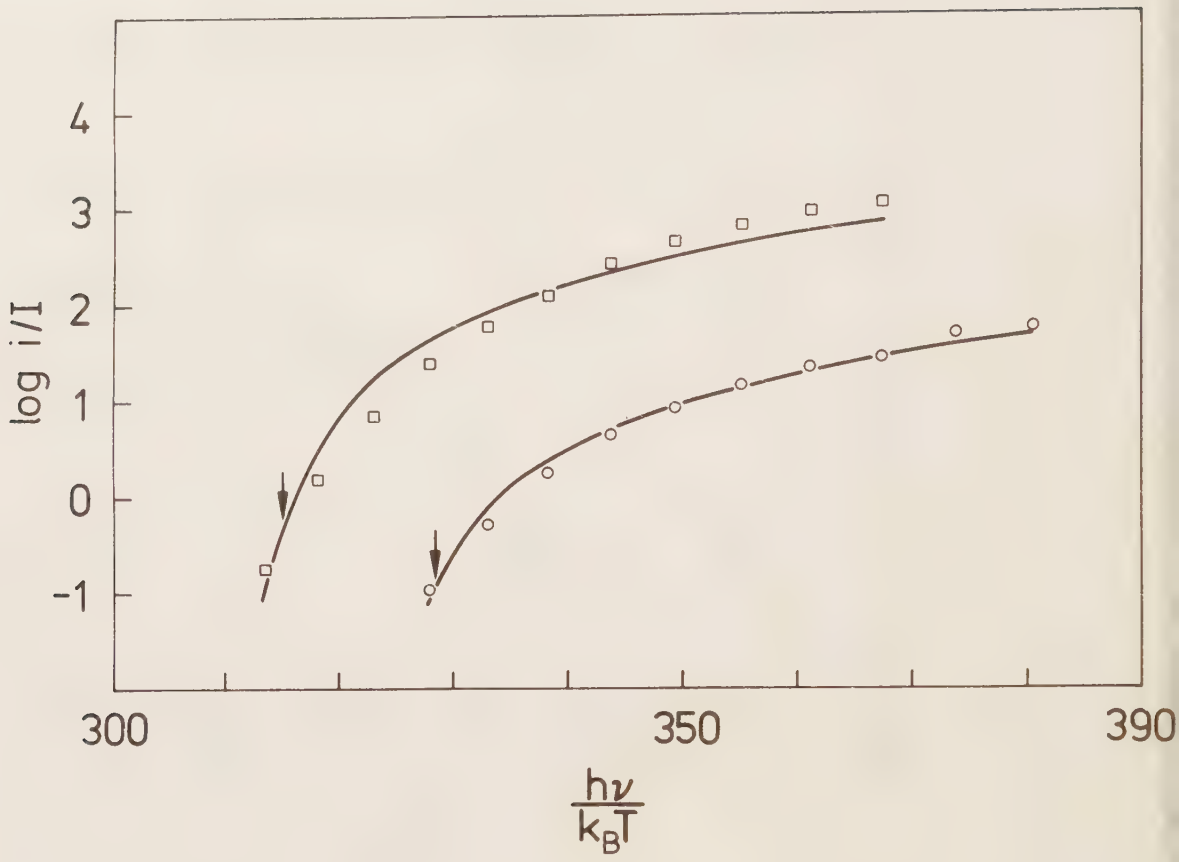


Abb. 25: Fowler-Diagramm einer Zn-Elektrode in reinem Äthan (o) und Vakuum (□) bei 135°K; $\Phi_{vac} = 3,67$; $\Phi_{C_2H_6} = 3.82$. U = -2 kV

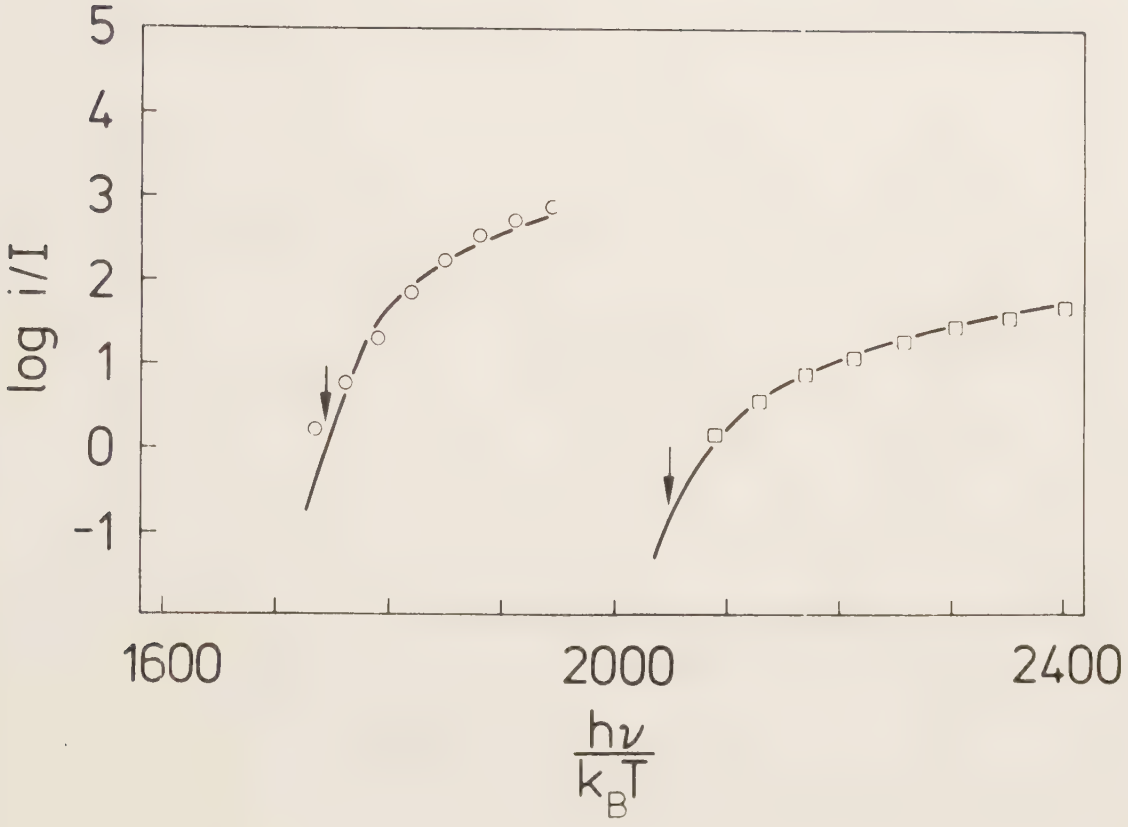


Abb. 26: Fowler-Diagramm einer Zn-Elektrode in reinem Neon (□) und Vakuum (o) bei 25,5°K; Φ_{vac} = 3,83 eV; Φ_{Ne} = 4,51; U = -2 kV

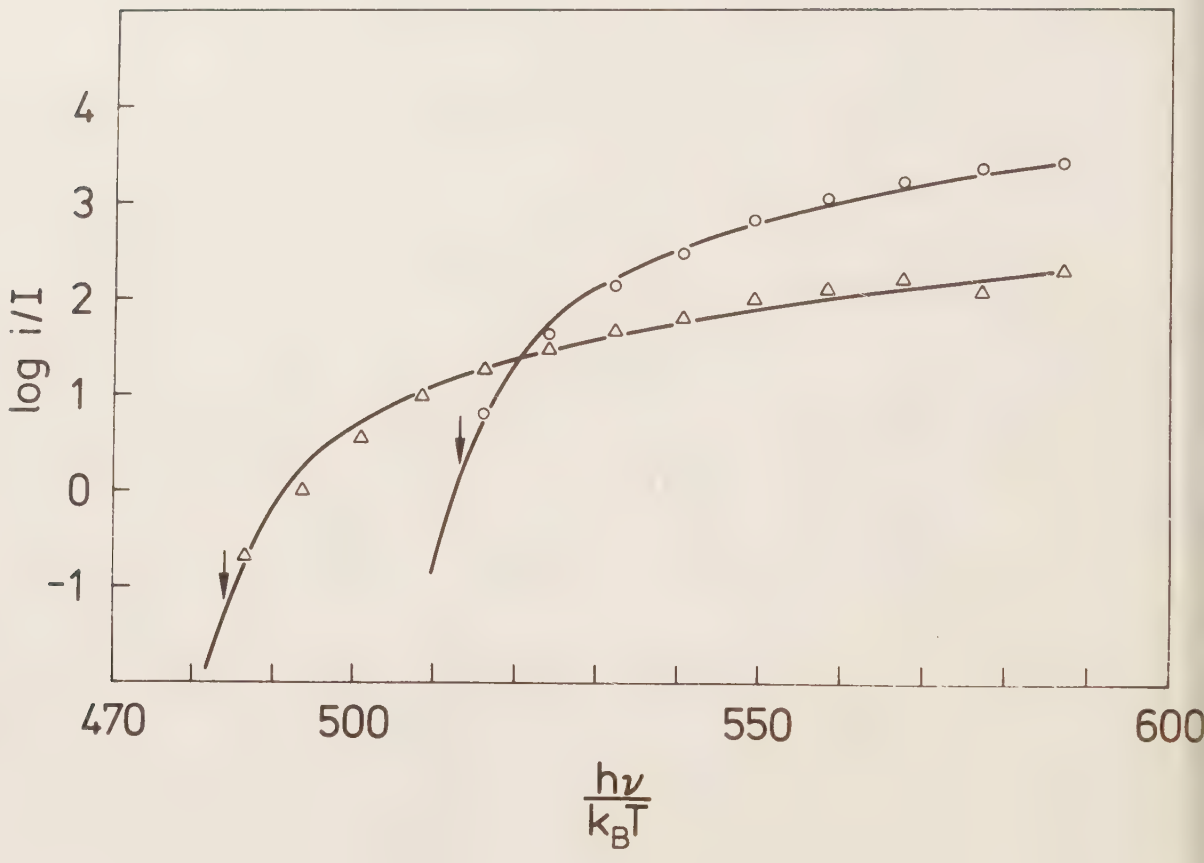


Abb. 27: Fowler-Diagramm einer Zn-Elektrode in reinem Argon (Δ) und Vakuum (o) bei T = 84,5°K; Φ_{vac} = 3,73 eV; Φ_{Ar} = 3,52; U = -1 kV

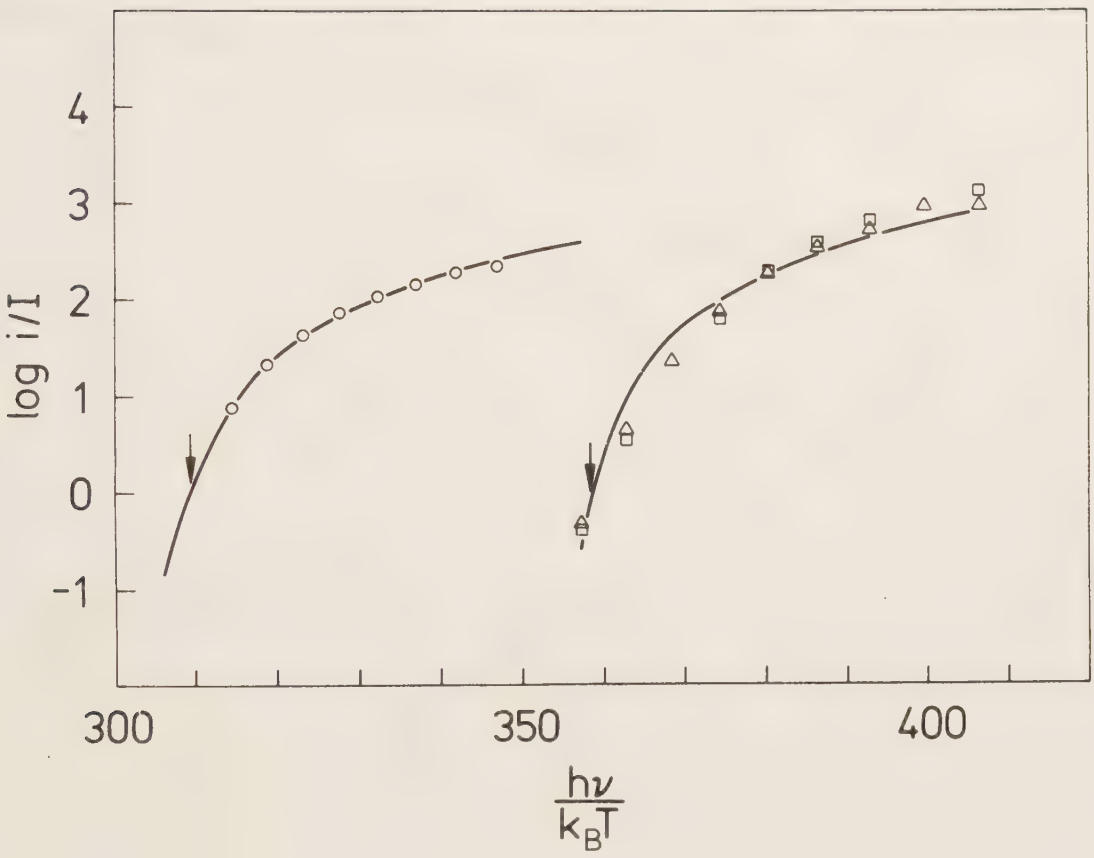


Abb. 28: Fowler-Diagramm einer Zn-Elektrode in reinem Krypton (o) und Vakuum (□ und Δ) bei T = 122°K; Φ_{vac} = 3,76 eV; Φ_{Kr} = 3,26 eV; U = -1 kV

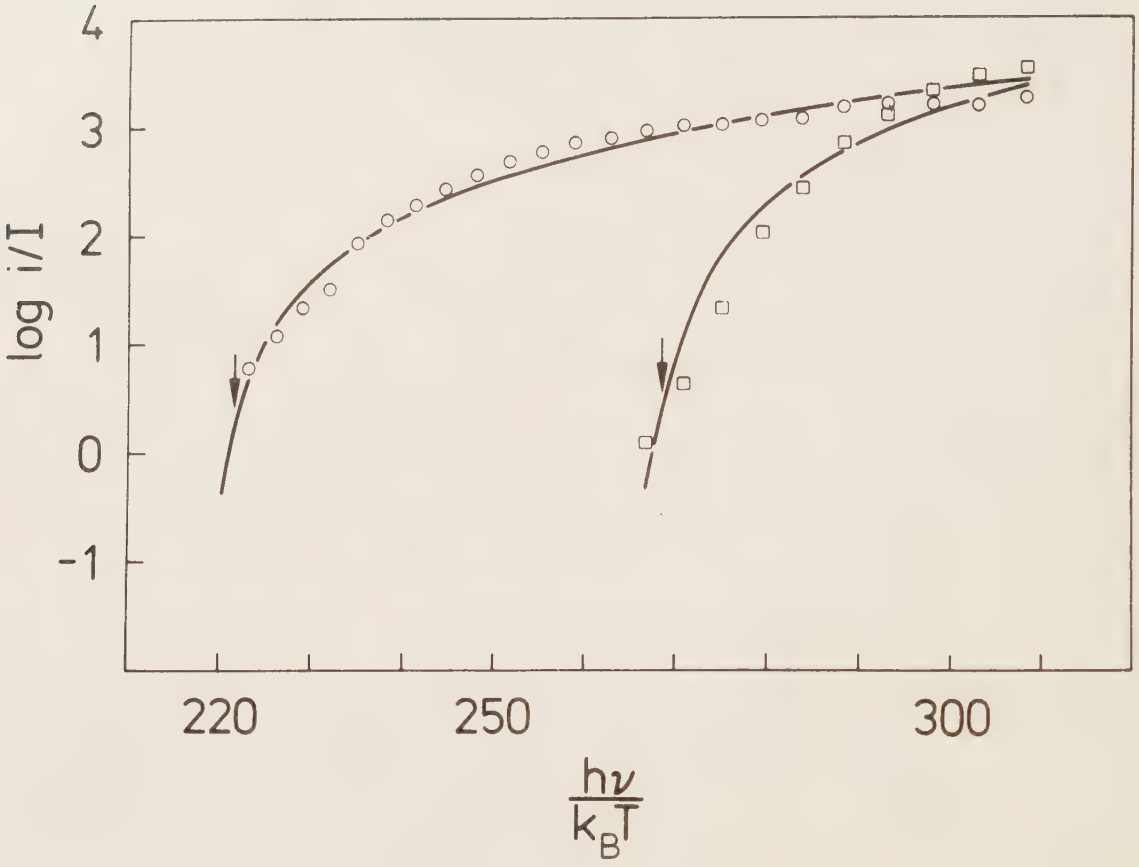


Abb. 29: Fowler-Diagramm einer Zn-Elektrode in reinem Xenon (o) und Vakuum (□) bei T = 161°K;
Φ_{vac} = 3,73 eV; Φ_{Xe} = 3,05 eV; U = -1,5 kV

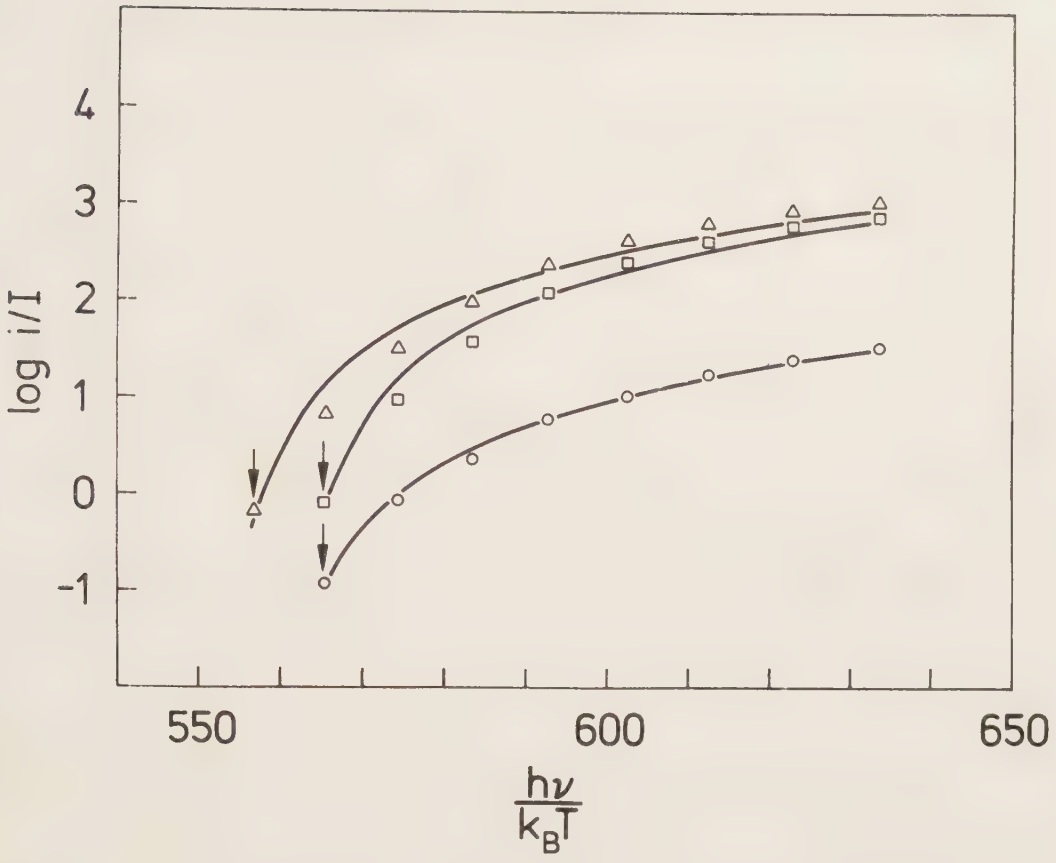


Abb. 30: Fowler-Diagramm einer Zn-Elektrode in reinem Stickstoff (o) und Vakuum bei 78°K;

Δ : Vakuum vor Stickstoff-Messung;

□ : Vakuum nach Stickstoff-Messung;

Φ_{Δ} = 3,76 eV; $\Phi_{\square}$ = 3,82 eV;

Φ_{N_2} = 3,82 eV; U =-2 kV

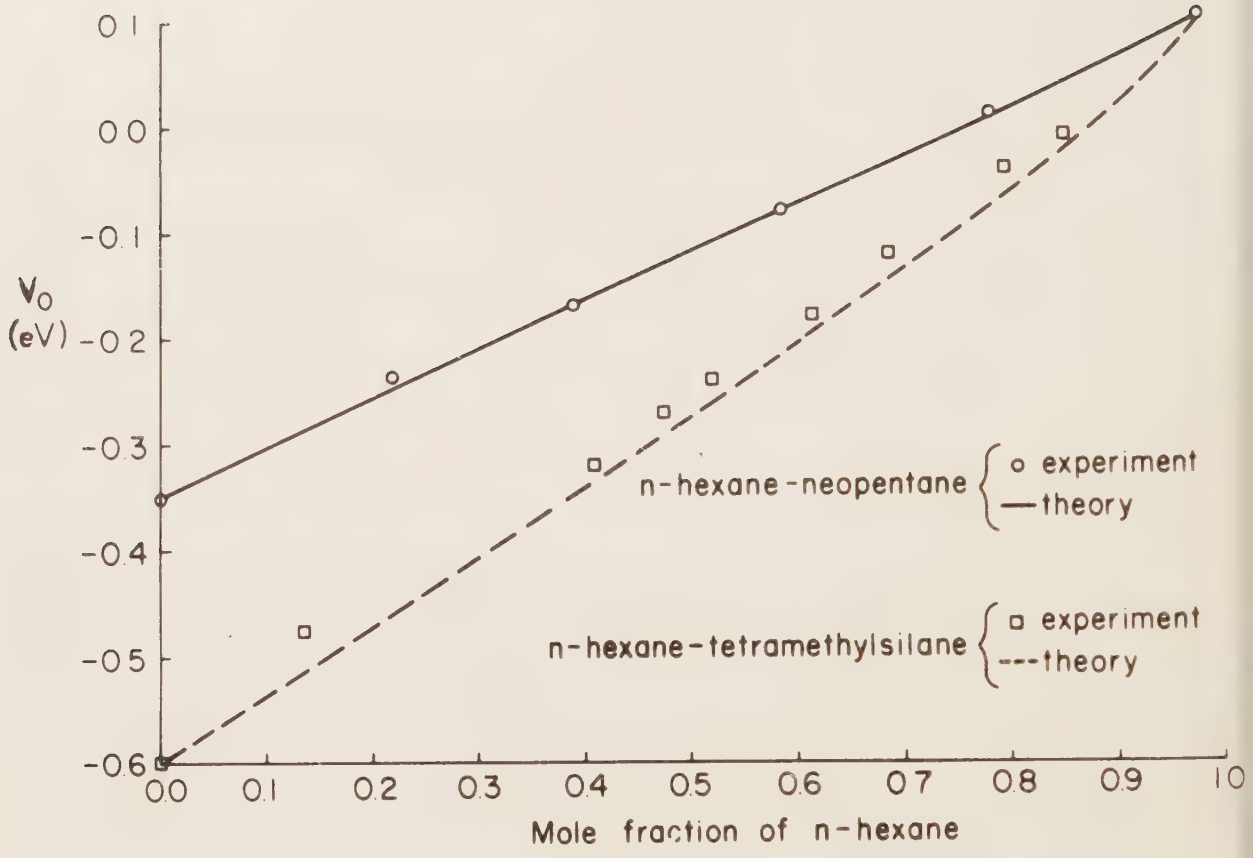


Abb. 31: Vergleich von gemessener und nach dem Wigner-Seitz-Modell berechneter Abhängigkeit der V_o-Werte von der Zusammensetzung einer Neopentan-n-Hexan-(o) und Tetramethylsilan-n-Hexan (□)-Mischung (nach [B6])

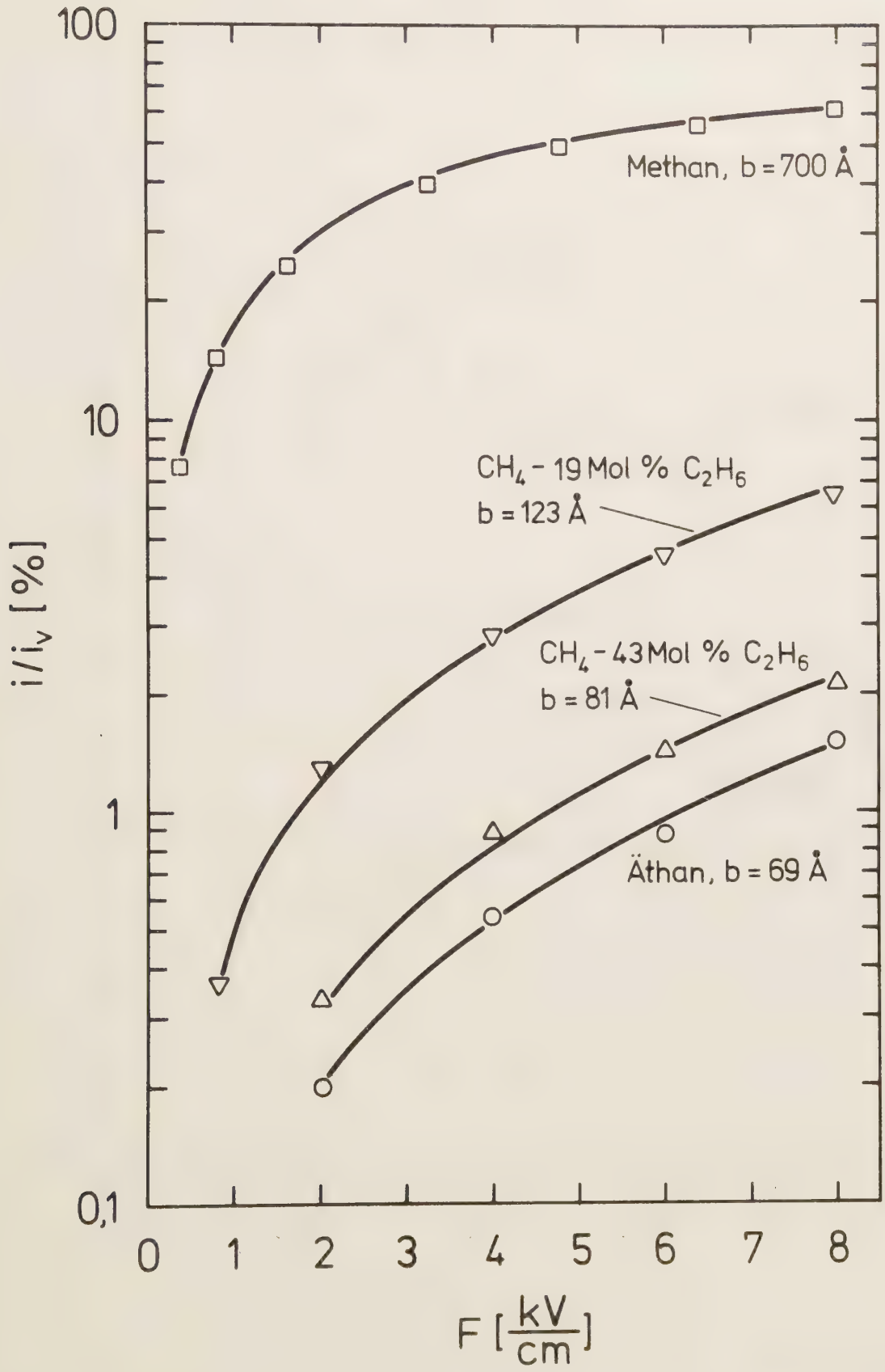


Abb. 32: Photostromwirkungsgrad i/i_v für Methan, Äthan und Methan-Äthan-Mischungen. Aus den Werten von i/i_v wurde nach Gleichung (5.24) die Reichweite der Elektronen berechnet. Energie der Elektronen: $0,5 \pm 0,02$ eV. Temperatur: $100 \pm 2^{\circ}K$

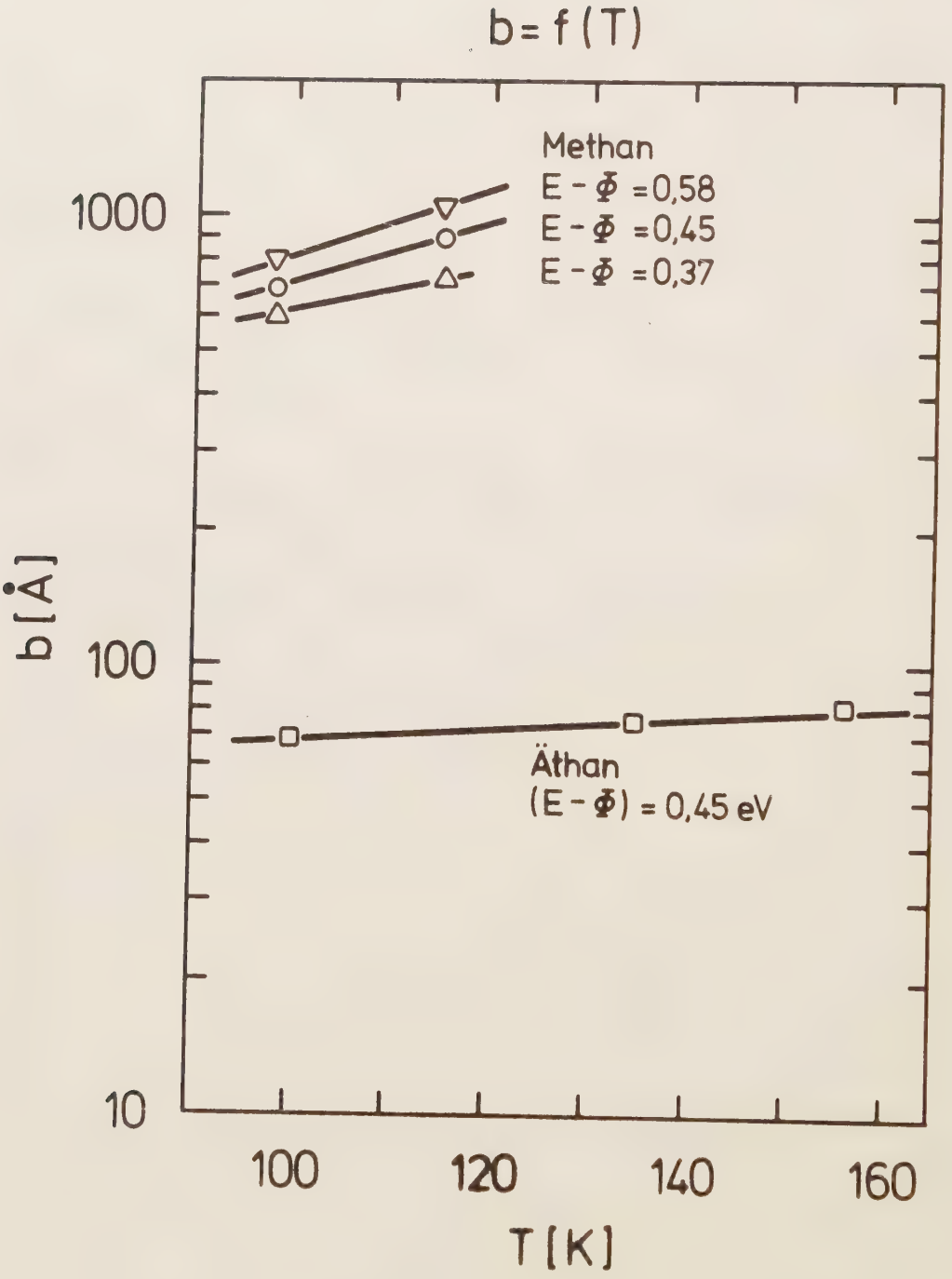


Abb. 33: Abhängigkeit der Elektronenreichweite von der Temperatur von reinem Methan und Äthan

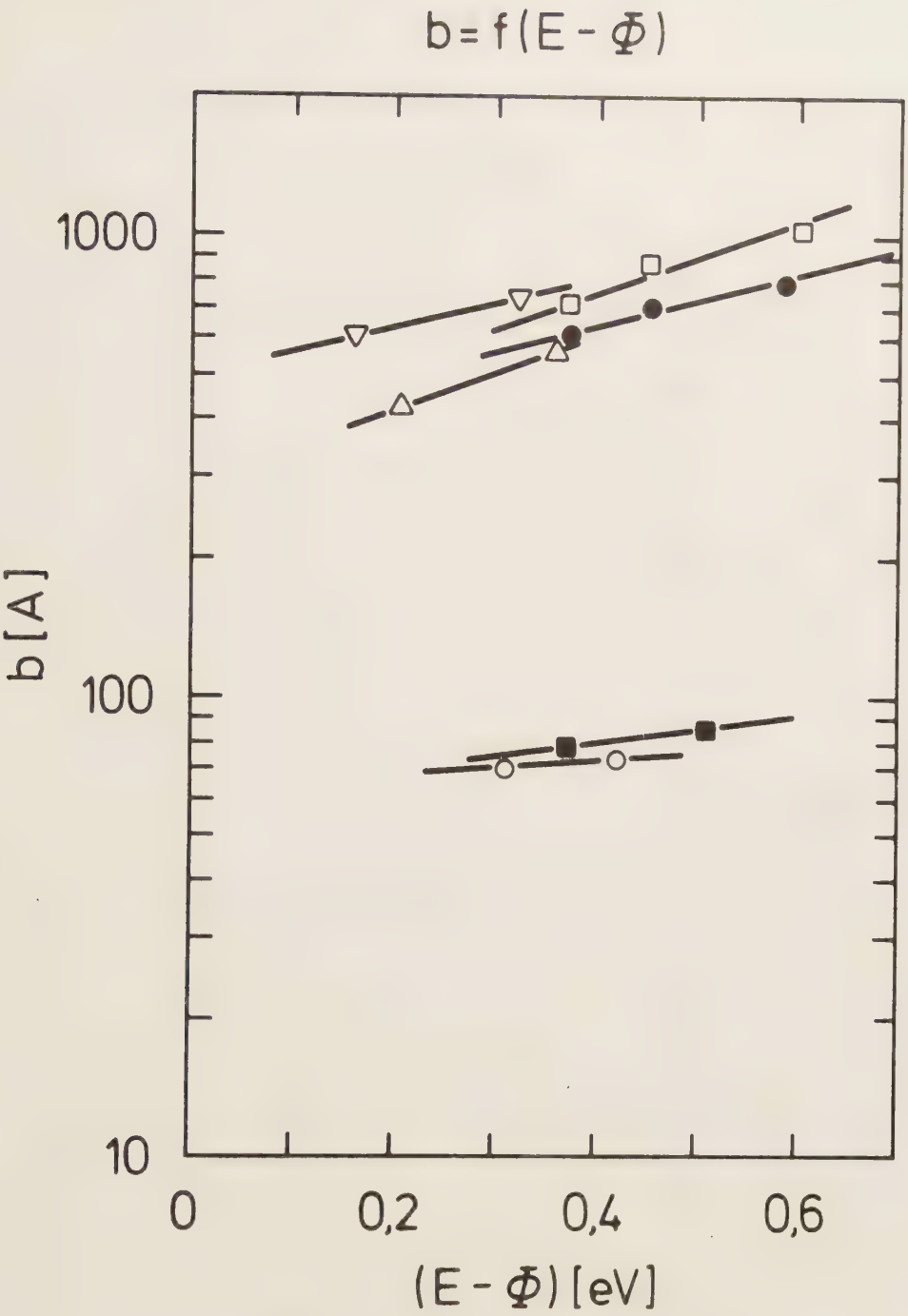


Abb. 34: Abhängigkeit der Elektronenreichweite in reinem Methan und Äthan von der Energie der Elektronen

- ▽ Methan, 110°K, Au-Elektrode
- △ Methan, 98°K, Au-Elektrode
- ● Methan, 98°K, Zn-Elektrode
- □ Methan, 115°K, Zn-Elektrode
- ■ Äthan, 156°K, Zn-Elektrode
- ○ Äthan, 135°K, Zn-Elektrode

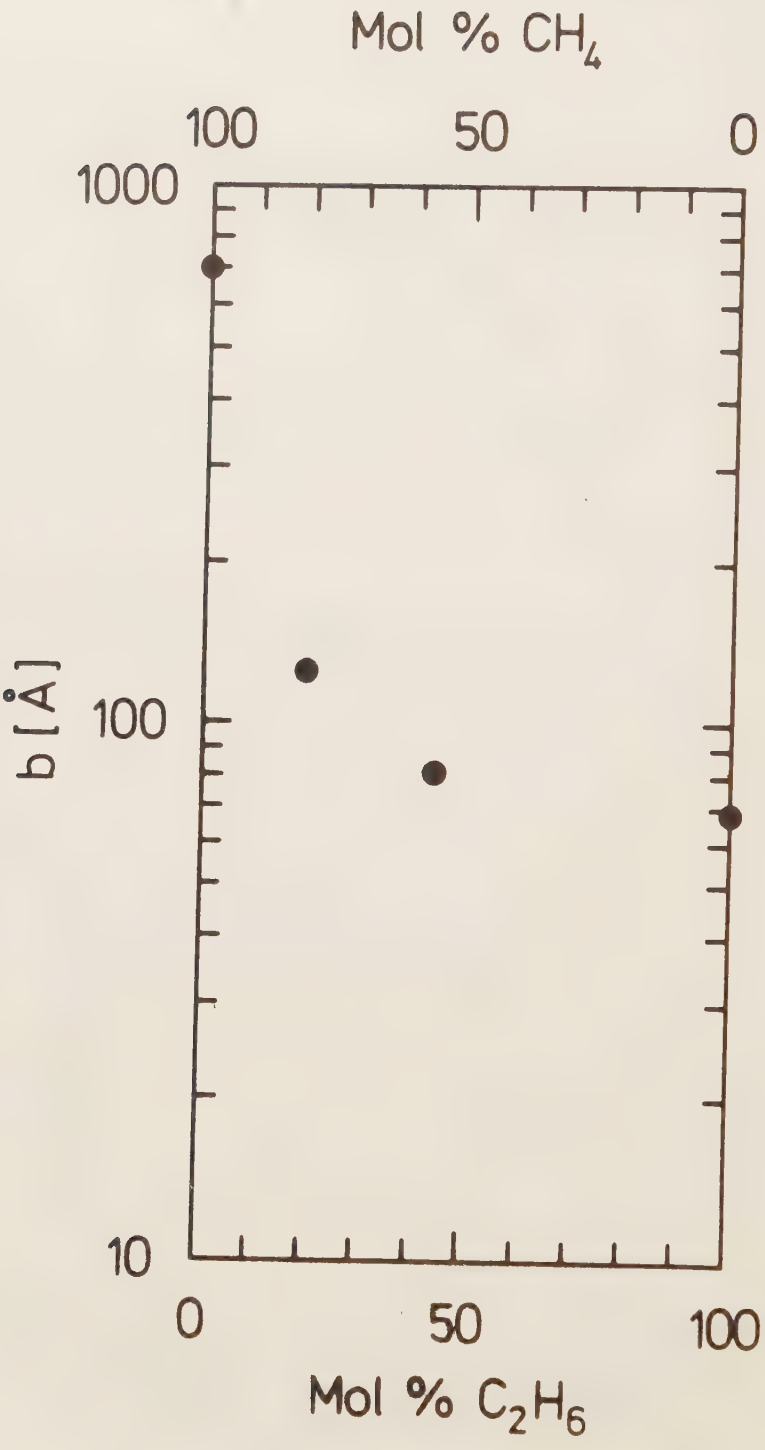


Abb. 35: Abhängigkeit der Elektronenreichweite von der Zusammensetzung einer Methan-Äthan-Mischung; $T = 100 \pm 2^{o}K$; Au-Elektrode

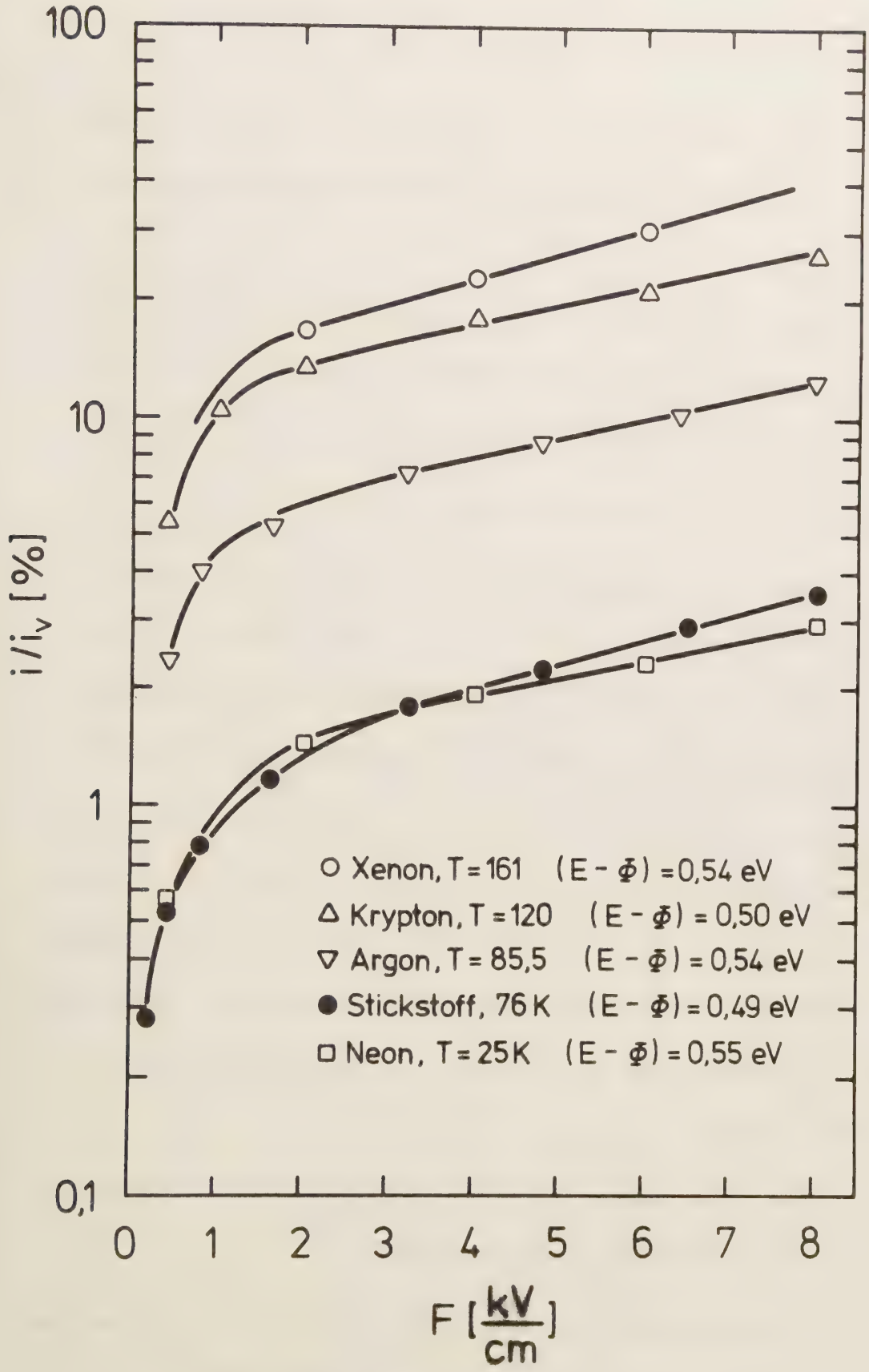


Abb. 36: Photostrom-Wirkungsgrad von Edelgasen und Stickstoff

Die vorliegende Arbeit wurde von April 1973 bis November 1975 am Bereich Strahlenchemie des Hahn-Meitner-Instituts für Kernforschung Berlin GmbH durchgeführt.

Herrn Priv.-Doz. Dr. W. F. Schmidt bin ich für das Thema und anregende Diskussionen sowie Hinweise zu Dank verpflichtet.

Herrn Prof. Dr. W. v. Oertzen danke ich herzlich für die Übernahme des Korreferates dieser Arbeit.

Herrn Dr. R. Holroyd vom Chemistry Department des Brookhaven National Laboratory, Upton, New York, danke ich für die Gastfreundschaft und wertvolle Informationen, die ich während meines Aufenthaltes im Oktober und November 1973 dort erfuhr.

Mein Dank gilt ferner Herrn Dipl.-Phys. H. Jungblut, der mich bei der numerischen Auswertung photoelektrischer Ausbeutekurven unterstützte sowie Herrn Dr. Vidic und Frl. Stein (Bereich Datenverarbeitung), die mir bei der Erstellung des Rechenprogramms zur Bestimmung der Austrittsarbeit von Elektronen an Metallen behilflich waren.

Herrn Ing.(grad.) C.Franke vom Bereich Kernphysik danke ich für die Bedampfung der Photokathoden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich sehr dankbar für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen.

LEBENSLAUF

15. 9. 1944	geb. in Ingolstadt/Donau, Sohn des Karl Tauchert und seiner Ehefrau Paula, geb. Egner
1951 - 1955	Besuch der Volksschule in Ingolstadt
1955 - 1964	Besuch des Hum. Gymnasiums in Ingolstadt
Juni 1964	Abitur
1964 - 1967	Bundeswehr
1967 - 1973	Physikstudium an der Technischen Universität München
März 1973	Diplom in experimenteller Physik an der TUM
seit 1.4.73	wiss. Ang. am Hahn-Meitner-Institut Berlin, Bereich Strahlenchemie, Arbeitsgruppe Isolatoren und Kunststoffe